UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Abel Edmundo Chacón Sanhueza

DESENVOLVIMENTOS NA INDÚSTRIA DE ACUMULAÇÃO DE ENERGIA EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO: processos alternativos de recuperação de chumbo

Bauru
2007

Abel Edmundo Chacón Sanhueza

DESENVOLVIMENTOS NA INDÚSTRIA DE ACUMULAÇÃO DE ENEGIA EM BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO: processos alternativos de recuperação de chumbo

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidade em Ciência e Tecnologia de Materiais da UNESP, como parte de requisitos à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob a orientação da Profª. Drª. Margarida Juri Saeki e Co-orientação do Prof. Dr. Nerilso Bocchi.

Bauru
2007

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – BAURU

Chacón Sanhueza, Abel Edmundo.
Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: Processos alternativos de recuperação de chumbo /Abel Edmundo Chacón Sanhueza, 2007.

121 f. il.

Orientador : Margarida Juri Saeki.

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2007.

1. Fusão alcalina. 2. Processo eletrohidro-metalúrgico. 3. Meio ambiente. 4. Baterias chumbo-ácido.
5. Aditivo precursor de 4BS
I – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II - Título.

Ficha catalográfica elaborada por Maricy Fávaro Braga – CRB-8 1.622

AGRADECIMENTOS

O desenvolvimento da ciência resulta da contribuição de inúmeras pessoas dentro de uma comunidade científica, da mesma maneira, como homens nos desenvolvemos pelo encontro com cada ser humano. Este trabalho foi possível e é o resultado de incontáveis contribuições, algumas poderiam ser definidas como leves toques, outras como forte impressão, mas todas ajudaram a plasmar esta obra. Cada vez mais sabemos ou reconhecemos que não somos oniscientes e autônomos, como talvez gostaríamos, mas ao contrário, somos altamente dependentes uns dos outros e ignoramos muito mais do que sabemos ou pensamos saber; assim o conhecimento que este trabalho se propõe apresentar faz parte de uma infinidade de contribuições presentes e passadas. E ao encontro com cada uma das pessoas ao longo desta caminhada devo agradecer sua participação para o conhecimento, experiências e transformações pessoais vividas. No entanto faço um agradecimento em especial ao meu núcleo familiar.

SANHUEZA, A. E. C. **Desenvolvimentos na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: processos alternativos de recuperação de chumbo.** 2007. 121f. Tese (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru 2007.

RESUMO

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de dois métodos alternativos para recuperar chumbo, Fusão Alcalina e Eletrohidrometalúrgico. Ambos oferecem a possibilidade de recuperação de outros elementos químicos normalmente perdidos nas escórias. Partindo-se de matérias primas como sucata de baterias chumbo-ácido, resíduos e outras fontes contendo chumbo, a taxa de recuperação foi de 92% a 99% em chumbo com pureza de 99,74%, quando utilizado o método da Fusão Alkalina. Esta taxa foi de 94% em chumbo de 99,99% de pureza, quando empregado o processo Eletrohidrometalúrgico. Cumpre ressaltar que os resíduos gerados por estes métodos são da ordem de 6% a 10% e estão em uma forma química que permite a recuperação de outros metais. Pelo processo convencional (pirometalúrgico), a taxa de recuperação foi de 90% em chumbo com pureza de 98,5% com quantidade de resíduo que chega a 25% do chumbo total produzido e cuja composição obriga o descarte em aterros classe 1. Este trabalho também desenvolve um método para a obtenção de um aditivo que assegura a formação de massas ativas eficientes para placas de baterias chumbo-ácido. O aditivo, à base de sulfato tetrabásico de chumbo (4BS), proporcionou maior reversibilidade ao longo dos ciclos, sendo que o tempo de vida útil da bateria dobrou e a quantidade de baterias rejeitadas diminuiu de 10% para menos do que 0,5%. Estes índices vêm sendo mantidos durante dois anos em uma empresa do estado de São Paulo, que produz 1000 baterias por mês.

Além disso, foi desenvolvido um lacre à base de chumbo que ao ser utilizado nos vasos das baterias durante a sua formação, suprimiu em 97,5% o arraste do ácido sulfúrico para a atmosfera. Finalmente, foi elaborado um processo para tratamento de efluentes líquidos que gera gesso como subproduto e possibilita a reutilização da água, uma vez que esta apresenta um baixo teor de metais.

A utilização dos métodos desenvolvidos por uma empresa de Santa Catarina permitiu o aperfeiçoamento do sistema de produção e a implantação da produção de baterias completamente seladas, cuja pressão interna é regulada por uma válvula (bVRLA). Estas inovações geraram cento e vinte empregos diretos e vislumbram a possibilidade de novos investimentos, tanto em pesquisa e desenvolvimento como em novos produtos.

Palavras-chave: bateria chumbo-ácido, recuperação de chumbo, método de fusão alcalina, processo eletrohidrometalúrgico, aditivo de chumbo tetrabásico.

SANHUEZA, A. E. C. **Developments in the industry of lead-acid battery: alternative processes for the lead recycling.** 2007. 121f. Thesis (Program of Doctoral Degree in Science and Technology of Materials). UNESP, Bauru 2007.

ABSTRACT

This work presents the development of two alternative methods to recycle lead, Alkaline Fusion and Electrohydrometallurgic. Both also offer the possibility to recover other chemical elements that normally are lost as waste. From raw materials such as scrap lead-acid batteries, waste and other sources containing lead, the Alkaline Fusion method yields 92% to 99% of recovering of lead having a purity of 99.74%. Using the Electrohydrometallurgic process, the recovery is 94% of lead of 99.99% purity. It must be emphasized that the generated wastes by these methods are around 6% to 10% and they are in a chemical form, which allows further recycling of other metals. By the conventional process, the pirometallurgic one, it was obtained 90% of recovering of lead of 98.5% purity. Furthermore, the waste amount is around 25% of the total produced lead, whose composition requires an expensive discarding system (Type 1 system). This work also develops a method for obtaining an additive that ensures the efficient active mass formation for lead-acid batteries plates. The additive, constituted by tetrabasic lead sulphate (4BS), provided higher reversibility for charging/discharging cycles being that the battery lifetime increased two folds and the amount of rejected batteries diminished from 10% to less than 0.5%. Such indices are being held for two years in a company of the São Paulo State, which produces one thousand batteries in a month.

In addition, it was developed a lead based sealing device that, when utilized in battery vessel during its formation suppresses the sulfuric acid released to the atmosphere in 97.5%. Finally, it was advanced a process for liquid effluent treatment that produces plaster, a by-product, and allows the reuse of water, since it contains a low metal content.

The utilization of the developed methods by a company in the Santa Catarina State allowed improvements of the production system and the implementation of completely sealed battery production, whose internal pressure is regulated by a valve (bVRLA). The achievements generated one hundred twenty jobs and arise

possibilities of new investments in research, developments as well as new material production.

Keywords: lead-acid battery, lead recycling, alkaline fusion method, electrohydrometallurgic process, tetrabasic lead sulphate additive.

Lista de figuras

Figura 1.1: Bateria chumbo-ácido utilizada em automóveis. 7

Figura 1.2: Linha de produção de grade por eletrodeposição e galvanização. Os cilíndricos inseridos são polarizada negativamente (cátodos) e as linhas escuras atuam como anodos. 11

Figura 1.3: Formas das grades produzidas numa planta piloto de produção de grades por eletrodeposição. 12

Figura 2.1: Gráfico da produção e consumo mundial de chumbo. 21

Figura 2.2: Diagrama esquemático de moenda e peneiramento da sucata de baterias. 24

Figura 2.3: Esquema da separação hidrodinâmica da fração maior que 1,0 mm. .. 25

Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo convencional de recuperação de chumbo. 26

Figura 2.5: Diagrama de obtenção de chumbo por Fusão Alcalina. 29

Figura 2.6: Diagrama do sistema eletroquímico para reversão de sulfeto de sódio para soda cáustica e enxofre. 33

Figura 2.7: Diagrama esquemático do processo EHM de obtenção de chumbo. ... 36

Figura 2.8**:** Sistema de produção de chumbo por Fusão Alcalina. 40

Figura 2.9: Sistema Eletrohidrometalúrgico de produção de chumbo. 42

Figura 2.10 : Rendimento em chumbo obtido pelo método de Fusão Alcalina após 2h de reação a diferentes temperaturas. 47

Figura 2.11 : Rendimento em chumbo produzido pelo processo de Fusão Alcalina a 750°C em diferentes tempos de reação. 47

Figura 3.1: Comparação das estruturas cristalográficas de óxidos de chumbo (O α-PbO tem o mesmo sistema cristalino do β-PbO_2 e o β-PbO, que o sistema cristalino do α-PbO_2). 63

Figura 3.2: Diagrama de fase do PbO. 64

Figura 3.3: Sistema de refluxo utilizado na preparação do aditivo 4BS. 69

Figura 3.4: Difratograma de Raios X da massa ativa sem aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste A). 70

Figura 3.5: Micrografia da massa ativa: Teste A após 72 h de cura a 60°C. 71

Figura 3.6: Difratograma de Raios X da massa ativa sem aditivo após 72 h de cura a 60°C (Teste A). 71

Figura 3.7: Difratograma de Raios X da massa ativa com aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste B). 72

Figura 3.8: Difratograma de Raios X da massa ativa com 1% de aditivo após 36 h de cura a 60°C (Teste B). 73

Figura 3.9: Micrografia da massa ativa: Teste B após 36 h de cura a 60°C. 73

Figura 3.10: Difratograma de Raios X da massa ativa com aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste C). 74

Figura 3.11: Micrografia da massa ativa: Teste C após 36 h de cura a 60°C. 75

Figura 3.12: Difratograma de Raios X da massa ativa com 1% de aditivo após 36 h de cura a 60°C (Teste C). 75

Figura 3.13: Micrografia da massa ativa em função do tempo de cura a 60°C, referente aos Testes A, B e C (Ampliação de 3.000 vezes). 76

Figura 3.14: Difratograma de Raios X de massa ativa curada a temperatura de 50 °C por 36 horas. 78

Figura 3.15: Difratograma de Raios X da massa ativa curada a temperatura de 74 °C por 36 horas. 78

Figura 3.16: Micrografia da massa ativa contendo aditivo, curada a temperatura de 50 °C por 36 horas:
(a) Ampliação de 10.000 vezes;
(b) Ampliação de 3.000 vezes. 79

Figura 3.17: Micrografia da massa ativa contendo aditivo, curada a temperatura de 74 °C por 36 horas:
(a) Ampliação de 10.000 vezes;
(b) Ampliação de 3.000 vezes. 79

Figura 3.18: Testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C. 81

Figura 3.19: Difratograma de Raios X do β-PbO obtido pelo tratamento térmico. .. 83

Figura 3.20: Difratograma de Raios X do aditivo sintetizado. 84

Figura 3.21: Micrografia do aditivo sintetizado. a: ampliação de 10.000 vezes, b: Ampliação de 3.000 vezes. 85

Figura 3.22: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado sem moagem (amostra A). 86

Figura 3.23: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 30 minutos num moinho de bola (amostra B). 86

Figura 3.24: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 90 minutos num moinho de bola (amostra C). 87

Figura 3.25: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 30 minutos num moinho reativo (amostra D). 87

Figura 3.26: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 90 minutos num moinho reativo (amostra E). 88

Figura 4.1**:** Curvas corrente-equivalente em função do potencial (*vs.* ENH) para as reações que ocorrem nas baterias chumbo-ácido. 97

Figura 4.2: Fotografia mostrando os lacres de chumbo desenvolvidos neste trabalho. 98

Figura 4.3**:** Montagem experimental usada para forçar os gases gerados na formação de baterias de chumbo-ácido a borbulhar em recipiente com água. 99

Figura 4.4: Foto de baterias chumbo-ácido com os lacres de chumbo durante o processo de formação numa unidade industrial. 100

Figura 5.1: Testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C. 110

Figura 5.2: Representação de sistema de preparação de sucata de bateria. 114

Figura 5.3: Outra vista de uma parte do sistema de preparação de sucata de uma empresa em Santa Catarina. 115

Lista de tabelas

Página

Tabela 1.1: Composição de ligas de chumbo utilizadas em baterias. 10

Tabela 1.2: Composição das ligas de chumbo para conectores de baterias chumbo – ácido. 16

Tabela 2.1: Composição da sucata de baterias de chumbo-ácido. 22

Tabela 2.2: Descargas limites de efluentes líquidos recomendados em convênios internacionais. 27

Tabela 2.3: Descargas limites de efluentes gasosos recomendados em convênios internacionais. 27

Tabela 2.4: Composição das escorias. 28

Tabela 2.5: Concentrações em ppm das soluções obtidas a partir de padrões Centipur de 1.000 ppm da Merck. 39

Tabela 2.6: Condições operacionais do aparelho de EAA que foram utilizadas para as análises das soluções provenientes do processo de digestão dos diferentes materiais de partida. 39

Tabela 2.7: Porcentagem dos elementos químicos determinados por espectrometria de absorção atômica nas diferentes matérias primas ricas em chumbo, utilizadas no presente trabalho. 43

Tabela 2.8: Porcentagem dos elementos químicos analisados por espectrometria de absorção atômica para o chumbo produzido pelo processo de fusão alcalina a 700°C e 2 h, a partir de diferentes matérias primas ricas em chumbo. 44

Tabela 2.9: Rendimento e pureza do chumbo obtido pelo processo de Fusão Alcalina após 2h de reação a diferentes temperaturas. 45

Tabela 2.10: Rendimento e pureza do chumbo obtido pelo processo de Fusão Alcalina a 750°C com diferentes tempos de reação. 46

Tabela 2.11: Resultados obtidos para o processo EHM em diferentes condições experimentais. 49

Tabela 2.12: Composições químicas, determinadas por espectrometria de emissão ótica, para o chumbo produzido por diferentes processos..... 51

Tabela 2.13: Porcentagem de resíduos sólidos formados nos diferentes processos de obtenção de chumbo a partir de massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas. 52

Tabela 2.14: Composição química porcentual calculada com base na massa seca dos resíduos sólidos formados nos diferentes processos de obtenção de chumbo. 52

Tabela 3.1: Características das baterias utilizadas nos testes de vida cíclica. 80

Tabela 3.2: Resultados do testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C. 81

Tabela 4.1: Resultados obtidos dos testes realizados em laboratório durante o processo de formação de baterias chumbo-ácido comerciais lacradas ou não. 101

Tabela 5.1: Composição do efluente ácido, segundo espectrofotometria de absorção atômica, após tratamentos. 116

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ah	Ampère hora
BPF	Baixo ponto de fusão
bVRLA	baterias chumbo ácido reguladas por válvulas
°C	Temperatura em grau Celsius
E	potencial de eletrodo
E°	potencial padrão do eletrodo
EAA	Espectrometria de absorção atômica
EHM	Processo Eletrohidrometalúrgico
ENH	potencial de eletrodo a 20°C e 1 atmosfera de pressão
F	constante de Faraday
$\Delta G°$	Energia livre de Gibbs
h	Hora
ICSD	Banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas
mA	milésimo de ampère
mL	Milésimo de litro
n	número de elétrons
nm	nanômetro
ppm	Partes por milhão
PDF	Arquivo de difração de raios X
SPEX	Moinho de moenda reativa
V	Volt
VRLA	Tecnologia de regular a pressão interna de baterias por válvulas
µm	Micrometro
3BS	Sulfato tribásico de chumbo ($3PbO.PbSO_4.H_2O$)
4BS	Sulfato tetrabásico de chumbo ($4PbO.PbSO_4$)
η	Sobrepotencial

SUMÁRIO

CAPITULO 1 - INTRODUÇÃO

1.1- Introdução geral 1
1.2- Objetivo do projeto 4
1.3- Histórico 5
1.4- Apresentação do sistema de baterias chumbo-ácido 7
1.5- Referências bibliográficas 18

CAPITULO 2 - MÉTODOS ALTERNATIVOS DE PRODUÇÃO DE CHUMBO

2.1- Introdução 19
2.2- Fundamentos dos processos convencionais e propostos 23
2.2.1- Processo convencional de obtenção de chumbo 25
2.2.2- Fusão Alcalina para produção e recuperação de chumbo 29
2.2.2.1- Reversão de sais sódicos para soda e enxofre 31
2.2.3- Processo Eletrohidrometalúrgico (EHM) para produção e recuperação de chumbo 35
2.3- Parte experimental 38
2.3.1- Fusão Alcalina 38
2.3.2- Processo Eletrohidrometalúrgico 41
2.4- Resultados e discussão 43
2.4.1- Fusão Alcalina 44
2.4.2- Processo Eletrohidrometalúrgico..... 48
2.5- Conclusões 53
2.6- Referências Bibliográficas 54

CAPITULO 3 - UTILIZAÇÃO DE ADITIVO PRECURSOR PARA PRODUÇÃO DE MASSAS ATIVAS

3.1- Introdução 56
3.1.1- Morfologia de massas ativas 57
3.2- Fundamentos teóricos 61
3.3- Procedimento experimental 65
3.3.1- Utilização de um aditivo precursor de 4BS 65
3.3.2- Desenvolvimento de um aditivo precursor de 4BS 68
3.4- Resultados e discussão 69
3.4.1- Utilização de um aditivo precursor de 4BS 69
3.4.1.1- Preparação da massa ativa 69
3.4.1.2- Teste da vida cíclica das baterias 80
3.4.2- Desenvolvimento do aditivo precursor de 4BS 83
3.5- Conclusões e considerações 89
3.6- Referências bibliográficas 91

CAPITULO 4 - FORMAÇÃO DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO SEM AGRESSÃO AO MEIO AMBIENTE

4.1- Introdução 93
4.2- Fundamentos teóricos 94
4.2.1- Processos eletroquímicos na placa positiva 94
4.2.2- Processos eletroquímicos na placa negativa 95
4.3- Parte experimental 97
4.3.1- Testes em laboratório 97
4.3.2- Testes na unidade industrial de formação destas baterias 99
4.4- Resultados e discussão 100
4.5- Conclusões 104
4.6- Referências Bibliográficas 105

CAPITULO 5 - CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1- Conclusão geral do projeto 107
5.1.1- Conclusões quanto aos métodos alternativos de produção de chumbo 108
5.1.2- Conclusões quanto ao aditivo precursor de 4BS 109
5.1.3- Conclusões quanto ao lacre para a formação de baterias sem agressão do meio ambiente 111
5.2- Considerações finais 112
5.2.1- Proposta de projetos futuros 119
5.3- Referências bibliográficas 120

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1- INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas temos lidado com uma revolução tecnológica sem precedentes. Inúmeros são os procedimentos implementados ou em fase de desenvolvimento nas áreas de transporte, comunicação, saúde, alimentação, educação etc, ficando a humanidade cada vez mais dependente dos produtos e serviços tecnológicos que por sua vez dependem do fornecimento contínuo e ininterrupto de energia elétrica. Para suprir tais necessidades, tecnologias emergentes estão despontando como as baterias de lítio e células à combustível. Desde 2005 a bateria de lítio já se encontra disponível no mercado e atualmente o desenvolvimento da célula à combustível está em nível de protótipos. São sistemas que ainda estão sendo intensamente pesquisados e são promissores por se tratar de uma tecnologia limpa, eficiente que emite poucos poluentes. Por outro lado, a bateria chumbo-ácido tem contribuído por mais de 150 anos no fornecimento de energia. Atualmente é fabricada e comercializada em todos os continentes, sendo a tecnologia mais utilizada para fins automotivos e industriais. O presente estudo pretende contribuir no seu aprimoramento para prevalecer na concorrência com as tecnologias rivais.

A bateria chumbo-ácido convencional é um sistema eletroquímico no qual os materiais ativos precursores são: chumbo (e os seus compostos) e eletrólito (uma solução aquosa de ácido sulfúrico). Qualquer que seja a sua estrutura, ela consiste basicamente de dois eletrodos, geralmente em forma de placas, isolados eletricamente, imersos no eletrólito e alojados em recipiente adequado. Ela é composta por placas positivas de dióxido de chumbo (PbO_2), placas negativas de chumbo metálico (Pb) esponjoso e eletrólito de solução aquosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4). Quando a bateria é descarregada os materiais de ambas as placas se transformam em sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e água (H_2O) como apresentado na equação (1.1):

$$PbO_2 + Pb^\circ + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1.1)$$

Quando esta bateria é submetida a um processo de carga, além da reação no sentido inverso da (1.1), ocorre paralelamente uma outra reação que é conhecida como eletrólise da água, que se intensifica, principalmente no final da carga, gerando oxigênio gasoso (O_2) na superfície da placa positiva e hidrogênio, também na forma gasosa (H_2), na placa negativa (Equações (1.2) e (1.3)).

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (1.2)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \quad (1.3)$$

Cabe ressaltar que nas aplicações estacionárias, as baterias atuam em paralelo com o sistema de energia e elas são mantidas sob uma tensão de flutuação para sustentar suas placas carregadas. Durante este processo a eletrólise da água também ocorre. Os gases gerados durante o processo de carga, ou durante a operação de baterias em flutuação, arrastam vapores ácidos e consomem água do eletrólito. Assim, estas baterias, que são chamadas também de baterias ventiladas, devem ser instaladas em ambiente separado dos demais equipamentos eletrônicos quando têm aplicações estacionárias. Por segurança, a sala deve ser ventilada, pois quando o ambiente acumular um volume de 4% (v / v) em hidrogênio qualquer faísca pode desencadear uma explosão. Durante o tempo em que a bateria encontrar-se em atividade deverá receber água destilada ou deionizada para repor a que foi perdida por eletrólise. Além disso, na bateria que tem eletrólito na forma líquida, seus elementos devem ser instalados obrigatoriamente na vertical.

A bateria considerada de última geração é a bateria regulada por válvula (bVRLA, do *valve regulated lead acid batery*). Possui a mesma composição que a bateria ventilada, no entanto o ácido sulfúrico (eletrólito) não se encontra na forma líquida. É mantido imobilizado por uma matriz gelatinizada, ou por meio de um separador a base de microfibra de vidro. As bVRLA são acumuladores com o mesmo princípio de funcionamento que as baterias convencionais, cujas reações estão baseadas na teoria do sulfato duplo, que na sua essência significa que durante o processo de descarga ocorre a formação de sulfato de chumbo em ambas as placas, conforme mostrado na equação (1.1).

Nas baterias reguladas por válvulas ocorrem também algumas reações paralelas indesejáveis como, por exemplo, o processo de eletrólise da água, que

provoca a evolução de oxigênio e hidrogênio nas superfícies das placas positivas e negativas, respectivamente. No entanto, a imobilização do eletrólito na bateria VRLA faz com que haja um processo de recombinação interna, conhecido como “ciclo do oxigênio”, no qual o oxigênio gerado na superfície da placa positiva migra até a superfície da placa negativa, reagindo com o chumbo e gerando água como produto final da reação, conforme apresentado a seguir:

$$O_2 + 2Pb° \rightleftharpoons 2PbO \quad (1.4)$$

$$2PbO + 2\,H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \quad (1.5)$$

$$2PbSO_4 + 4H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2\,Pb° + 2H_2SO_4 \quad (1.6)$$

$$O_2 + 4H^+ + 4\,e^- \rightleftharpoons 2H_2O \quad (1.7)$$

O ciclo do oxigênio, além de consumir o oxigênio gerado internamente, diminui sensivelmente a evolução de hidrogênio apresentado na equação (1.3) (em relação à bateria ventilada). Isto significa que, nas condições normais de flutuação, os acumuladores regulados por válvulas, apesar de continuarem gerando hidrogênio, o fazem na taxa aproximada de 1 a 2 mL de H_2 por hora para cada 100 ampère.hora, Ah, contra 4 a 14 mL dos acumuladores ventilados. Como não é possível um “ciclo de hidrogênio” similar ao do oxigênio, a perda deste gás significa perda de água da bateria. Esta perda é intensificada sob condições desfavoráveis de operação, como, por exemplo: temperatura elevada, sobrecarga, tensão de flutuação elevada etc. Desta forma deve ser evitado o uso deste tipo de bateria em ambiente hermético.

A bateria VRLA não necessita de reposição de água, e pode ser abrigada no mesmo ambiente que outros equipamentos eletrônicos uma vez que a liberação do gás gerado (99 % é hidrogênio) é cerca de 100 vezes menor que por uma bateria convencional (que libera hidrogênio e oxigênio). Além disso, não há arraste de ácidos uma vez que o eletrólito está imobilizado e não é preciso que a instalação seja em pé, pois não há vazamento do eletrólito.

A bateria chumbo-ácido ainda se mantém na liderança de produção e comercialização devido aos melhores índices de custo e beneficio. Mas, qualquer que seja o tipo, é necessário que se adéqüe às novas demandas, como por exemplo, para atender os futuros carros elétricos, bem como às exigências ambientais, seja na produção, utilização ou recuperação. Nota-se que o custo da bateria depende majoritariamente do custo do chumbo. A vida útil e a qualidade dependem das massas ativas, em menor grau do desempenho dos diversos componentes e, fundamentalmente, do sistema de ativação energética do produto. O presente projeto tem por objetivo estudar os avanços deste setor, rever o processo de produção de baterias e desenvolver processos e atividades alternativas de produção de chumbo e de bateria de maneira a contribuir no aperfeiçoamento deste setor industrial.

Assim, neste trabalho é apresentado: o desenvolvimento de dois métodos alternativos de recuperação de chumbo, que oferecem a possibilidade de recuperar também outros elementos químicos que hoje são considerados impurezas e são perdidos nas escorias de fundição nos processos de produção e refino daquele metal (Capítulo 2); são também apresentados o estudo e desenvolvimento de um aditivo que assegura a formação de massas ativas eficientes e que prolonga o tempo de vida das baterias (Capítulo 3); propôs-se um dispositivo que suprime a liberação dos gases e arraste do ácido na etapa de formação de baterias, para proteger o meio ambiente (Capítulo 4), e elaborou-se uma alternativa simples e prática de tratar os efluentes líquidos (Capítulo 5).

1.2- OBJETIVO DO PROJETO

Para contribuir no aperfeiçoamento das indústrias de baterias de chumbo-ácido o presente projeto teve por objetivo: (i) desenvolver dois processos alternativos de recuperação de chumbo, a saber, métodos de fusão alcalina e eletrohidrometalúrgico; (ii) desenvolver um aditivo que assegura a formação de massas ativas eficientes, que aumenta o tempo de vida das baterias; (iii) desenvolver um dispositivo que suprime a liberação dos gases e arraste do ácido sulfúrico na etapa de formação de baterias e (iv) elaborar uma alternativa simples e prática de tratar os efluentes líquidos desse setor industrial.

1.3- HISTÓRICO

As atividades que deram origem às fontes eletroquímicas de corrente começaram em 1789 com os estudos de Galvani, que deu origem à “Teoria de Eletricidade Animal”. Ele observara que os músculos e nervos das pernas de uma rã sofriam contrações, ou espasmo, quando passava uma corrente elétrica vinda de um gerador eletrostático. As contrações também apareciam quando os músculos eram colocados entre dois metais diferentes mesmo não havendo aplicação de eletricidade externa. Após 1792, Alessandro Volta formulou as primeiras teorias sobre a produção eletroquímica de corrente e apresentou a primeira pilha elétrica. Seguiram-se, então, diversos fatos que sugeriam o importante papel da eletricidade na formação das substâncias químicas. Experimentos de eletrólise intensificaram-se no início do século XIX. Willian Nicholson e Anthony Carlile realizaram a decomposição da água e mostraram que hidrogênio e oxigênio poderiam ser produzidos utilizando a corrente elétrica [NELSON R., 1998]. Em 1832, Humphrey Davi e seu assistente Michael Faraday encontraram a relação quantitativa entre a eletricidade usada e quantidade de produto formado durante uma eletrólise e estabeleceu o que conhecemos como “Lei de Faraday”.

Durante a primeira década do século XIX, Johann Ritter inventou o Galvanômetro, o que levou a comprovar que eletrodos de cobre, em eletrólito de cloreto de sódio, podiam ser polarizados se passasse uma corrente vinda de uma fonte externa. Observou-se ainda que quando a polarização era rompida, a corrente fluía no sentido inverso. A pilha de Ritter marcou o início do que seriam hoje as baterias secundárias (recarregáveis).

Em 1839, Grove mergulhou eletrodos de platina em uma solução de ácido sulfúrico e passou entre eles uma corrente. Ao observar que os eletrodos estavam recobertos de hidrogênio e oxigênio interrompeu a corrente e notou que uma corrente reversa era produzida espontaneamente. Notou também que mesmo que os eletrodos eram alimentados com gases vindos de outras fontes, e não com aqueles produzidos na pré-eletrólise, a corrente manifestava-se da mesma forma. Foi o início do que conhecemos hoje como célula à combustível.

As novas fontes de correntes eletroquímicas eram descobertas um tanto empiricamente até em torno de 1890. Cerca de cinqüenta anos após a proposta de Pilha de Ritter, Planté (1859) elaborou um sistema em que eletrodos de lâminas de chumbo planas e cilíndricas eram separados por tecidos, enrolados e imersos em

solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10%. Observou que a energia armazenada neste sistema dependia da quantidade de dióxido de chumbo (PbO_2), cuja capacidade de armazenagem poderia ser aumentada por longos e repetitivos ciclos de carga constituindo-se um processo denominado de "formação". Observou ainda que na descarga produzia sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e água (H_2O). Em 1873, carregou seus "acumuladores" com gerador eletromagnético produzido pela Société Gramme. Apesar do sistema proporcionar altas correntes, permaneceu apenas como uma curiosidade científica por mais duas décadas.

Após 1886, a energia baseada em corrente alternada começou a ganhar importância para aplicação em atividades domésticas com uma invenção do que hoje é conhecida como "transformador". Com isso as baterias que até então era a única fonte de energia passaram a ter um sério concorrente.

Entre 1866 e 1876, W. V. Siemens inventou o Dínamo que foi utilizado prontamente nas centrais elétricas tornando a energia, de corrente alternada, mais popular ainda. Não obstante, a grande demanda por energia fez com que reconhecessem a importância dos acumuladores de energia em baterias que conquistavam sua fatia na aplicação. As baterias eram recarregadas durante a noite, quando o consumo era reduzido, e descarregadas quando a demanda era alta. Neste período, a atenção voltava-se somente para acelerar o processo de "formação" estando o desenvolvimento do resto da bateria limitado às modificações nas estruturas já existentes. Somente em 1881 Faure melhorou o produto e deixou-o em condições de industrialização cobrindo as lâminas de chumbo, por onde se fazia o contato elétrico, com o óxido deste metal. Apesar do aumento na capacidade de armazenamento, notara que este tipo de eletrodo tinha baixa durabilidade. Então, Tudor, em 1883, agregou uma pasta à base de óxido de chumbo (massa ativa) sobre uma grade de chumbo, que era preparada seguindo-se o método de Planté. O método consistia da carga e descarga das placas positivas para formar PbO_2 e $PbSO_4$ que proporcionavam melhor aderência da massa ativa na grade [Bode H., 1997]. Utilizou-se Pb esponjoso e $PbSO_4$ na placa negativa.

Nessa época, Gladstone e Tribe apresentavam a teoria do "Sulfato Duplo", que comprovava as relações estequiométricas da reação química pela qual se obtinha a corrente elétrica:

$$PbO_2 + Pb^\circ + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1.8)$$

Desde lá, desenvolvimentos para melhorar materiais, processos e procedimentos têm sido realizados, dando origem às atuais baterias.

A história de cerca de 150 anos mostra que as baterias chumbo-ácido devem evoluir para continuar competindo com as tecnologias emergentes. Seu desenvolvimento deve-se dar de forma a melhorar a sua densidade energética e à modificação dos processos de produção para maximizar o tempo de vida deste produto e minimizar a geração de resíduos.

1.4- APRESENTAÇÃO DO SISTEMA DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO

As baterias chumbo-ácido têm sido utilizadas principalmente para fins automotivos. Na Figura 1.1 observa-se o esquema expandido da bateria utilizado para esse fim.

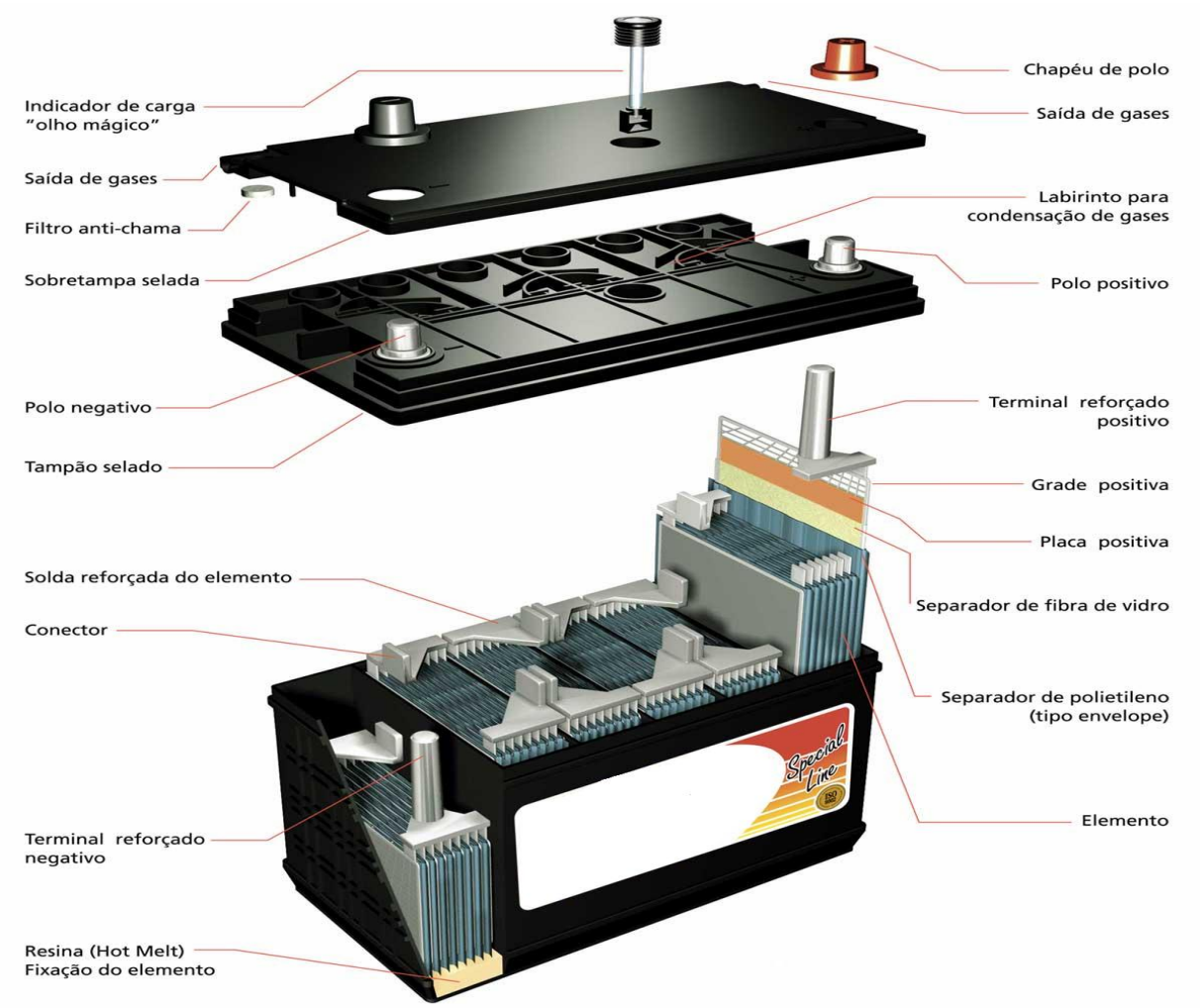


Figura 1.1: Bateria chumbo-ácido utilizada em automóveis.

Há muito tempo elas deixaram de ser somente um dispositivo para partida do motor e iluminação, para serem também utilizadas no fornecimento de energia de sistemas auxiliares. Com a evolução da tecnologia eletrônica, as indústrias automobilísticas começaram a acrescentar uma quantidade enorme de dispositivos que dependem da energia das baterias. Assim, dependendo da qualidade dos componentes e condições de utilização, a vida útil das baterias varia de três a cinco anos. Baterias para aplicação industrial (tração e estacionárias) com a mesma tecnologia têm durado até vinte anos, mas sua vida útil também depende de como foram utilizadas. A constituição da bateria para estas aplicações é semelhante às automotivas, porém com diferente dimensionamento.

Os principais componentes da bateria são:

a) Grade de chumbo
b) Placa positiva
c) Placa negativa
d) Separadores
e) Elementos
f) Conectores
g) Pólos
h) Monobloco ou caixa, tampão e sobre-tampa
i) Eletrólito
j) Outros componentes

Segue a descrição de cada um dos componentes.

a) Grades de chumbo

A grade (ver Figuras 1.1 e Figura 1.3) é a peça que suporta o material ativo. Equivale a 25% do peso da bateria quando é produzida por processos convencionais. A liga de chumbo utilizada na sua construção é responsável pelo fenômeno de decomposição da água. Como o seu peso é importante na composição do custo, contínuos desenvolvimentos são efetuados para diminuir a quantidade de material dispensado para este componente.

Geralmente é produzida em ligas de chumbo, em que a sua resistência mecânica e condutividade elétrica são os parâmetros mais importantes. Além de servir como suporte da massa ativa tem a função de conduzir elétrons. A perda nessa propriedade afeta a vida da bateria. Utilizavam-se ligas de chumbo com até 11,2 % em antimônio (Sb) devido às propriedades eutéticas da liga nessa composição [BODE H., 1997], mas o alto conteúdo em Sb tornava o material propenso a descompor a água. O oxigênio e o hidrogênio gerados arrastavam gotículas de solução de ácido sulfúrico, com o que as baterias ficavam secas. A quantidade deste elemento foi reduzida e substituída por outros elementos como, por exemplo: arsênio que era difícil de separar do Sb, estanho que melhorava a fluidez do fundido, cobre que melhorava a condutividade e selênio que diminuía o tamanho do grão tornando a liga mais resistente à corrosão. O conjunto aumentava o tempo de vida da liga.

Chacón Sanhueza estudou a influência de cobre, enxofre e selênio no chumbo na decomposição da água [CHACÓN – SANHUEZA A. E., 1992]. Concluiu que a utilização de chumbo puro (altamente refinado) como material para a grade inibia substancialmente a evolução de gases na bateria, entretanto, diminuía drasticamente seu tempo de vida, devido à diminuição da resistência mecânica. Para aumentar a vida útil foi necessário conciliar, na nucleação do chumbo, a solubilidade dos elementos nucleantes (cobre, enxofre e selênio) de tal maneira a proporcionar um produto com superior resistência mecânica e elevada resistência à corrosão química. Agentes nucleantes controlam o tamanho do grão da liga melhorando a resistência mecânica.

Dentre muitas tecnologias sobre grade, a que mais perdurou foi aquela em que se utiliza cerca de 3,5% de antimônio em chumbo, uma composição próxima a de um outro ponto eutético da mistura antimônio em chumbo. Ligas de chumbo contendo baixo conteúdo de antimônio e selênio (agente nucleante) estiveram em uso por perto de quinze anos. Atualmente esta liga tem sido parcialmente substituída por materiais especiais, tais como as ligas de baixo antimônio (<1,8%) e as ligas de chumbo-cálcio. Esta última tem a vantagem de apresentar um alto sobrepotencial para a decomposição da água, o que inibe o arraste das gotículas de ácido e aumenta a eficiência na carga da bateria. A Tabela 1.1 mostra a composição das ligas de chumbo mais utilizadas como grades.

Tabela 1.1: Composição de ligas de chumbo utilizadas em baterias.

Ligas	% Sb	% Ca	% Se	% Al	% Sn	% As	% Ag
Pb- Sb	1,6 – 1.8	-	0,02-0,03	-	0.3–0,5	< 0,08	-
Pb-Ca.	< 0,004	0,06–0,8	-	< 0,015	0,7 - 1,2	< 0,005	0,03-0,05
Solda 1	2,7– 3,2	-	0,01-0,02	-	0,2 - 0,3	< 0,08	-
Solda 2	3,0- 4,0	-	<0,005	-	0,2 – 0,3	< 0,08	-

As ligas de solda 1 e 2 por sua resistência mecânica são utilizadas para soldar os componentes de chumbo nas baterias. Existe também um tipo de liga que contem 2,0% em estanho, que devido a sua alta fluidez e alto sobrepotencial para a decomposição de água, é utilizada somente nos casos de baterias totalmente isentas de antimônio.

Para reduzir o custo da bateria, a diminuição da espessura da grade tem sido sistematicamente buscada. Novas tecnologias como a produção mecânica contínua já tem sido implementada por grandes empresas como: as italianas, Continuos Properzi e Sovema Battery Manufacturing Equipment; a canadense, Cominco Ltd. e as americanas, Wirtz Manufacturing e Mac Engineering and Equipment Co., Inc. Abundante informação encontra-se nos sites desta empresas. Entretanto, devido ao seu alto investimento inicial se encontra em operação somente em algumas grandes empresas.

A produção eletroquímica (eletrodeposição) apresenta-se como interessante alternativa, pois é de baixo custo de investimento, porém encontra-se ainda em fase de desenvolvimento. Apresenta a possibilidade de produzir materiais em compósito especial, como por exemplo, em camadas de Pb/Cu/Pb que apresenta condutividade e resistência mecânica superiores aos produzidos por processos convencionais e também às ligas de chumbo utilizadas e estudas até agora.

O principio da produção contínua de grades por eletrodeposição é apresentado na Figura 1.2.

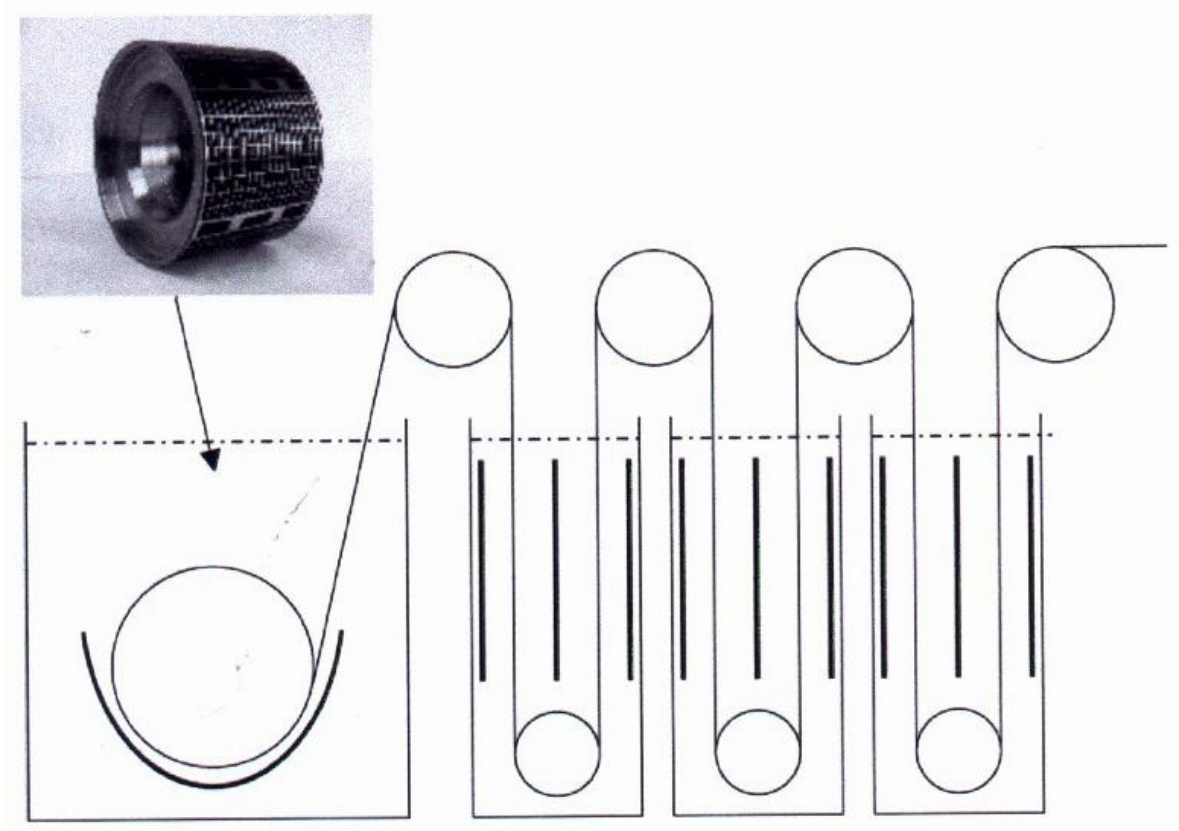


Figura 1.2: Linha de produção de grade por eletrodeposição e galvanização. Os cilíndricos inseridos são polarizados negativamente (cátodos) e as linhas escuras atuam como anodos [WARLIMONT H., 2004].

A eletrodeposição inicia-se no cátodo da primeira célula, constituída de um tambor cilíndrico que tem na sua superfície o desenho de uma grade feita com um material condutor. Ao polarizar negativamente o tambor, que é mergulhado continuamente numa solução contendo íons metálicos, estes íons são reduzidos para formar uma fita (pré-grade). Estando o tambor em rotação, a fita é destacada e transferida continuamente para toda a linha de galvanização, que consiste de várias células onde outros eletrodepósitos são efetuados sobre a pré-grade até se atingir a espessura (0,4 a 2,0 mm) com as características desejadas. A velocidade do tambor e a intensidade de corrente usada determinam a espessura tanto da grade como da pré-grade (50 – 150 μm). Pesquisas sobre produção de grades por eletrodeposição mostram que a tecnologia tem um potencial promissor devido às vantagens técnicas e econômicas como, redução de custos por redução de espessura, liberdade no desenho e a ótima estrutura morfológica do produto, com um investimento comparativamente menor [WARLIMONT *et al,* 1997].

Os variados desenhos das grades obtidas estão apresentados na Figura 1.3. Estas grades foram inspecionadas pelas técnicas de Microscopia eletrônica de varredura (MEV), Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), micro dureza e teste de corrosão, feito com uma densidade de corrente anódica de 6 mA/cm^2 aplicada por 10 dias a 75 °C. Perdas de peso, formas de ataque e crescimento da grade foram avaliados. As grades mostraram propriedades superiores àquelas preparadas por métodos convencionais. A possibilidade de usar tanto a sucata de baterias como o minério de chumbo para a produção dos eletrólitos, assegura ainda mais a vantajosa viabilidade econômica.

Na Figura 1.3 destaca-se o desenho de grades produzidas por eletrodeposição em que se otimiza a condução dos elétrons para o extremo do coletor de corrente (chamado nos setores produtivos de orelhas ou bandeiras), cujas adjacências a este setor podem ser facilmente reforçadas pelo processo eletroquímico que pelo mecânico convencional.

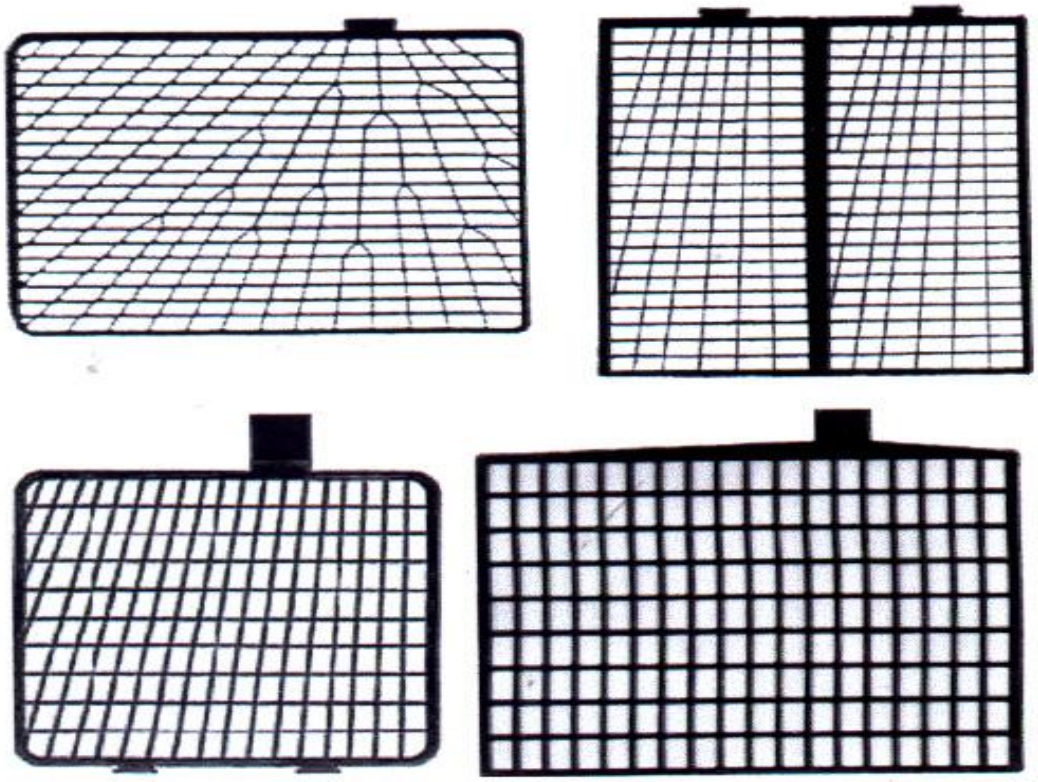


Figura 1.3: Formas das grades produzidas numa planta piloto de produção de grades por eletrodeposição [WARLIMONT H., 2004]. (Tamanho aproximado: 120mm por 140mm)

No transcurso do desenvolvimento dos testes de laboratório da presente pesquisa realizou-se a eletrodeposição de grades por sistemas *batch* simples. Concluiu-se que, devido ao seu alto potencial de colaborar na minimização do custo deste componente (grade) e no custo do produto final (bateria), recursos humanos e financeiros para enfrentar esta empreitada são de extrema importância. No caso, desenvolver técnicas eletroquímicas de tal forma que incorporem metais alcalinos terrosos (como cálcio) e formar a liga cálcio-alumínio para produzir a grade nacionalmente é particularmente interessante.

b) Placas positivas

São grades empastadas com massa ativa composta de água, solução de ácido sulfúrico, óxido de chumbo (PbO) e fibras acrílicas ou outras fibras que são resistentes à solução ácida. As fibras devem ainda assegurar a aderência da massa à grade e, devido a sua absorção de água, auxiliar também na oxidação do óxido para dióxido de chumbo. A característica da massa deve ser de tal maneira que otimize a reação de carga e descarga no eletrodo positivo:

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightleftarrows PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1.9)$$

Normalmente esta placa é a que limita a vida útil da bateria.

c) Placas negativas

No caso das placas negativas as grades são empastadas com massa ativa composta de água, solução de ácido sulfúrico, óxido de chumbo (PbO), fibras acrílicas e mistura de ligninosulfonato de sódio, sulfato de bário e negro de fumo, de maneira a assegurar a aderência da massa à grade e garantir também a redução do óxido a chumbo esponjoso com boa porosidade. O ligninosulfonato de sódio é adicionado com o intuito de controlar a porosidade. Como na outra placa, a característica da massa deve ser de tal maneira a otimizar a reação de carga e descarga no eletrodo negativo:

$$Pb^\circ + SO_4^{2-} \rightleftharpoons PbSO_4 + 2e^- \qquad (1.10)$$

Cabe assinalar que normalmente é a placa negativa que limita a capacidade de descarga, principalmente em baixas temperaturas.

Nota-se que a soma destas duas últimas equações químicas resulta na reação de duplo sulfato, ou seja, na equação (1.11).

$$PbO_2 + Pb° + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (1.11)$$

d) Separadores

Este componente é isolante e tem a função de separar as placas de diferentes polaridades. A sua porosidade e estrutura mecânica permitem um fluxo adequado de íons através delas. Inicialmente foram construídos em chapas de madeira. Na substituição por materiais poliméricos, principalmente por cloretos de polivinila (PVC), percebeu-se que houve uma queda nos rendimentos elétricos. Após alguns anos de pesquisa concluiu-se que a madeira liberava compostos (ligninossulfonatos), pela ação eletrolítica em meio ácido, que favoreciam o desempenho elétrico [BODE H., 1997]. Assim, esse composto foi agregado na massa ativa das placas negativas e com a otimização da sua quantidade obteve-se um desempenho elétrico maior do que aquela em que utilizava os separadores de madeira. Atualmente, vários tipos de separadores têm sido utilizados: fibra de vidro, PVC, celulose, polietileno e outros. Os mais utilizados são: os compósitos de polietileno de ultra-alto peso molecular com sílica e óleos, principalmente em baterias de eletrólito líquido ("Flooded battery"), e o separador absorvitivo que é um compósito a base de fibras de sílica pirogênica (separador AGM). A sílica mais comum é aquela feita a partir de silicato de sódio, Na_2SiO_3, colocando-o em solução para liberar sódio. A sílica pirogênica é obtida calcinando-se o tetrafluoreto de silício, SiF_4, para obter fibras de sílica com uma morfologia que favorece a absorção do eletrólito, ou seja, com porosidade adequada para permitir a boa difusão de O_2 da placa positiva para a negativa [CHACÓN – SANHUEZA A. E., 1992]. O separador AGM é utilizado nas modernas baterias de eletrólito sólido, cuja pressão interna é regulada por válvula. Apesar de serem consideradas baterias modernas, são ainda totalmente fundamentadas na velha concepção das baterias convencionais.

O Brasil domina a tecnologia de produção do polietileno de ultra-alto peso molecular há cerca de 5 anos e hoje é um produtor de destaque. Seria interessante dominar também a tecnologia de produção de fibras de sílica pirogênica, ou materiais concorrentes, pois são componentes estratégicos, utilizados também em outras áreas industriais.

e) Elementos

Este componente é formado pela união das placas positivas e placas negativas intercaladas por separadores que, quando colocadas em contato com o eletrólito em um vaso, recebe o nome de célula. O número de placas positivas e negativas que constitui o elemento depende da aplicação. Cada uma das células tem uma voltagem nominal de 2,0 Volts. A capacidade de cada célula é então proporcional à quantidade de massa ativa das placas, sendo que nominalmente 9,0g de massa positiva equivalem a 1,0Ah (Ampere-hora) e 8,0g de massa negativa equivalem a 1,0Ah [BODE H., 1997]. Considerando as leis eletroquímicas (Leis de Faraday) ter-se-ia um rendimento energético de 48,0% a 52,0% (considerando como 100% as quantidades deduzidas pelas relações estequiométricas da reação da teoria do duplo sulfato).

f) Conectores

São produzidos em diferentes ligas de chumbo sendo que as mais comuns são as de Pb-Sb e Pb-Sn, cujas composições estão apresentadas na Tabela 1.2, sendo que a liga chumbo-estanho é a utilizada nas baterias completamente seladas, pois o antimônio favorece a decomposição da água. Os conectores têm a função de ligar os elementos em série, ou seja, se precisamos de uma bateria com voltagem nominal de M volts, precisaremos de (M / 2,0) células ou vasos. Nos automóveis, já se empregaram baterias com tensão nominal de 6,0 V, mas com o aumento da demanda energética do veículo a tensão hoje é de 12,0 V. Atualmente se está numa etapa de transição para empregar baterias com voltagem nominal de 36,0 V, para atender à maior demanda energética dos automóveis.

Tabela 1.2: Composição das ligas de chumbo para conectores de baterias chumbo – ácido.

Componente	Liga Pb – Sb	Liga Pb - Sn
Antimônio	3,0 – 3,3%	< 0,002%
Selênio	0,01 - 0,02%	----------
Alumínio	< 0,001%	< 0,001%
Estanho	0,15 – 0,30%	0,25 – 1,20%
Arsênio	0,05 – 0,12%	< 0,001%
Cobre	< 0,002%	< 0,002%
Outros	< 0,001%	< 0,001%

g) Pólos

São componentes encarregados de fazer a conexão com o equipamento de consumo. Pelos pólos positivos e negativos entrega-se a energia liberada pela bateria. Usualmente são produzidos nas mesmas ligas que os conectores.

h) Monobloco ou caixa, tampão e sobre-tampa

São construídos em materiais plásticos, principalmente em polipropileno, que dentre os seus três tipos: homopolímero, copolímero randômico e copolímero alternado, o último é mais utilizado pela sua propriedade de alta resistência ao impacto. Estes materiais já foram produzidos em madeira, borracha, ebonite e outros plásticos até chegar nos atuais manufaturados com grande porcentagem de material reciclado. Cabe assinalar que o Brasil foi um dos primeiros países a reciclar o polipropileno, na década de 80, sendo que hoje os componentes plásticos da bateria são constituídos majoritariamente com estes materiais. Um fato interessante é que no Brasil acrescentou-se o negro de fumo ao invés de outros aditivos recomendados (denominados comercialmente de “Master Batch”). O negro de fumo, devido à forma estrutural dos seus grupos superficiais, tem ação protetora à radiação ultravioleta,

protegendo o polímero da degradação com luz, além de lhe dar propriedades necessárias ao processo de manufatura. Outros países seguiram o exemplo desde então.

i) Eletrólito

É utilizada uma solução aquosa de ácido sulfúrico de alta pureza, com densidades entre 1,26 $g.mL^{-1}$ e 1,30 $g.mL^{-1}$, pois nesta faixa de concentração a sua resistência elétrica é menor. De forma empírica determinou-se a relação entre a voltagem da célula eletroquímica de chumbo-ácido e a densidade do ácido sendo, a voltagem (V) igual à soma da densidade com o valor 0,84. Logo, uma bateria em plena carga com densidade 1,26 g/mL teria uma voltagem de célula igual à 2,10 V.

j) Outros componentes

Outros componentes de similar importância são: Chapéu de pólo que serve para proteger o pólo e evitar a sua oxidação; filtro antichama que filtra os gases gerados; labirinto para reter as gotículas de ácido arrastadas pelos gases gerados, e o olho mágico que consiste de um densímetro constituído de uma haste de material polimérico que no seu interior têm três bolas de densidades diferentes em cores amarelo, vermelho e verde. A cor da bola observada na superfície do eletrólito indica indiretamente a densidade do eletrólito, que é proporcional ao estado de carga da bateria.

Após a produção dos componentes mais importantes e aquisição dos restantes dos fornecedores externos, cada empresa desenha a sua linha de produção de tal maneira de satisfazer as exigências do mercado.

Muitas pesquisas estão em andamento e o custo na chegada ao mercado dos produtos delas oriundos dependerá exclusivamente da viabilização econômica e da capacidade de produzirem em alta escala. Deve-se levar em consideração sistemas concorrentes como: Baterias Alcalinas, Baterias de Lítio, Células Combustíveis e Sistemas Fotovoltáicos, que por enquanto não tem demonstrado o mesmo sucesso de desempenho das baterias de chumbo-ácido, principalmente em automóveis.

Conforme foi dito anteriormente, a razão da liderança das baterias chumbo-ácido na produção e comercialização está no melhor índice de custo / benefício. Entretanto, para mantê-las nessa condição é necessário assegurar as vantagens diante dos sistemas concorrentes como, maior eficiência, confiabilidade, tempo de vida, menor impacto ambiental tanto para produção como recuperação etc. Considerando esses aspectos, o presente projeto tem por objetivo rever todo o processo de produção de baterias e desenvolver ou aperfeiçoar algumas etapas do mesmo processo de tal maneira a contribuir no aperfeiçoamento deste setor industrial.

1.5- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

NELSON R.; “Design, manufacture and use of Valve-Regulate Lead Acid Batteries”, Course Notes In association with the 6th European Lead Battery Conference, Prague, Czech Republic, September 1998.

BODE H., “Lead-acid batteries”, John Wiley and Sons, New York, 1997. 387p.

CHACÓN – SANHUEZA A. E. ; Projeto RHAE, BSP, Bolsa de Fomento Tecnológico - Estágio Especialização no Exterior, REF. Processo N° 461388/92.8 NM, 1992.

WARLIMONT H., “Technical and economic advantages of making lead-acid battery grids by continuous electroforming”, Journal of Power Sources, 133 (2004) 14-24.

WARLIMONT ET AL, US Patent 5,672,181; “Method for manufacturing a hardened lead storage battery electrode”, 1997.

CAPITULO 2

MÉTODOS ALTERNATIVOS DE PRODUÇÃO DE CHUMBO

2.1- INTRODUÇÃO

O chumbo é o sexto metal mais utilizado na indústria, sendo que o seu uso principal é na fabricação de baterias para automóveis e baterias para fontes de energia estacionárias. Tais aplicações comprometem cerca de 70% da produção mundial. Sua abundância na crosta terrestre é de apenas 0,002%, embora se encontrem jazidas com até 3% em chumbo. No estado natural, é encontrado combinado com outros elementos, sendo que os minérios mais ricos neste metal são a galena, cerussita, anglesita, piromorfita, vanadinita, crocroíta e a wulfenita.

Os atuais processos de produção de chumbo e mesmo de outros metais não atendem adequadamente as exigências dos organismos de controle ambiental nem o anseio da sociedade, que desejam processos eficazes e de domínio amplo de segurança industrial, tanto dos trabalhadores, comunidade e meio ambiente. Somente no Brasil já foram fechadas empresas que em conjunto produziam 70 mil toneladas deste metal por ano, o equivalente a 30% da necessidade atual brasileira e eram fontes diretas de emprego para 700 famílias [CHACÓN-SANHUEZA *et al.,* 2004].

Os métodos convencionais de obtenção de chumbo utilizam processos pirometalúrgicos em fornos tipo cuba, revérberos, rotativos, ou outros tipos de fornos elétricos que liberam gases SO_x e particulados de chumbo para a atmosfera. Geram ainda a borra metálica numa quantidade que corresponde a 25% da quantidade de chumbo produzida [FERRACIN *et al.,* 2002].

Os fornos tipo cuba são estacionários, estreitos e altos. O processo nestes fornos consiste do seu preenchimento com a matéria prima e a sua fusão para redução dos metais com uma temperatura de 1200°C, que é atingida com os queimadores a óleo BPF (baixo ponto de fusão), óleo de xisto ou gás, que em alguns casos são enriquecidos com oxigênio. Após a fusão, aproveita-se a diferença de densidade dos componentes para a extração / separação de metais. No caso do chumbo, devido à sua alta densidade migra para o fundo onde é retirado por um

sistema tipo sifão, no qual o peso da carga no forno ajuda na atividade de retirada do produto. Existe neste processo a liberação de gases SO_x, devido ao enxofre existente na matéria prima, e NO_x devido à oxidação do nitrogênio do ar durante a combustão. Há também liberação de poeiras de óxido de chumbo, PbO, formado durante o processo que é captado na filtração dos gases do processo (estes óxidos podem retornar ao processo).

Fornos revérberos são fornos cúbicos estacionários onde a temperatura máxima do fundido chega somente a 900°C. A chama é também aplicada diretamente na matéria prima. A combustão é otimizada prevenindo-se a oxidação do chumbo e provocando a oxidação dos elementos considerados impurezas, tais como, antimônio, arsênio, cobre, estanho e outros. Utilizam-se os mesmos combustíveis que no forno anterior, sendo que a recirculação dos gases no forno permite uma queima mais completa do combustível. Aproveita-se também da diferença de densidade para a separação favorecendo-se a retirada de chumbo puro pela parte inferior e pela parte superior retira-se a mistura de chumbo com os outros elementos provenientes da matéria prima utilizada (antimônio, estanho, arsênio, cobre, selênio etc.), que posteriormente pode ser utilizada na produção de ligas em outros tipos de forno.

Nos fornos rotativos, a dimensão do diâmetro é semelhante ao do comprimento. A chama é direcionada no material refratário (parede do forno), que gira para receber o calor e uniformemente transmiti-lo à carga (matéria prima). Trabalha-se com chama de temperatura de 1200°C para manter a temperatura da massa fundida em torno de 900°C. Este é um forno indicado para se obter ligas metálicas. Tem uma produção de 20% a 30% superior ao dos fornos já mencionados, mas requer uma etapa adicional de purificação ou adequação da composição da liga produzida.

Outros tipos de fornos, como por exemplo os elétricos, têm tecnologia equivalente e apresentam as mesmas dificuldades: liberação gases de enxofre, SO_x, que vem da matéria prima e/ou do combustível, liberação de particulados de chumbo para a atmosfera quando da saturação da mangas dos filtros, além de gerar borra metálica que atinge níveis de 25% da quantidade de chumbo produzida [MARGULIS, 1998]. Embora esta borra contenha chumbo, antimônio, arsênio, estanho, prata e outros metais, esforços têm sido realizados para classificar este material como resíduo não lixiviável. Entretanto, este resíduo ainda continua sendo

considerado altamente perigoso e é dispensado em aterro industrial classe 01, aumentando consideravelmente o custo.

Uma organização internacional que cuida de incentivar o uso responsável do chumbo e seus compostos [LEAD DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2004], informa que atualmente somente 45% do chumbo produzido no mundo provem da extração de minérios. Os 55% restantes são procedentes da reciclagem. A Figura 2.1 mostra que a produção a partir de minério diminui a cada ano enquanto que a produção mundial cresce, ou seja, a reciclagem deste metal vem-se intensificando para acompanhar o crescimento do consumo. O Brasil é um importante exportador de baterias chumbo-ácido que aderiu ao convênio internacional chamado Convenção de Basiléia [CONVENÇÃO DE BASILÉIA, 1993] que controla os Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos. Através deste convênio, 116 países se comprometeram a processar os seus materiais com potencial contaminador no seu território, proibindo a transferência destes materiais entre fronteiras. Entre elas está a sucata de baterias exauridas. Logo, formas eficientes de reciclagem e sistemas racionais de produção a partir de diversas fontes de matérias primas se fazem necessárias.

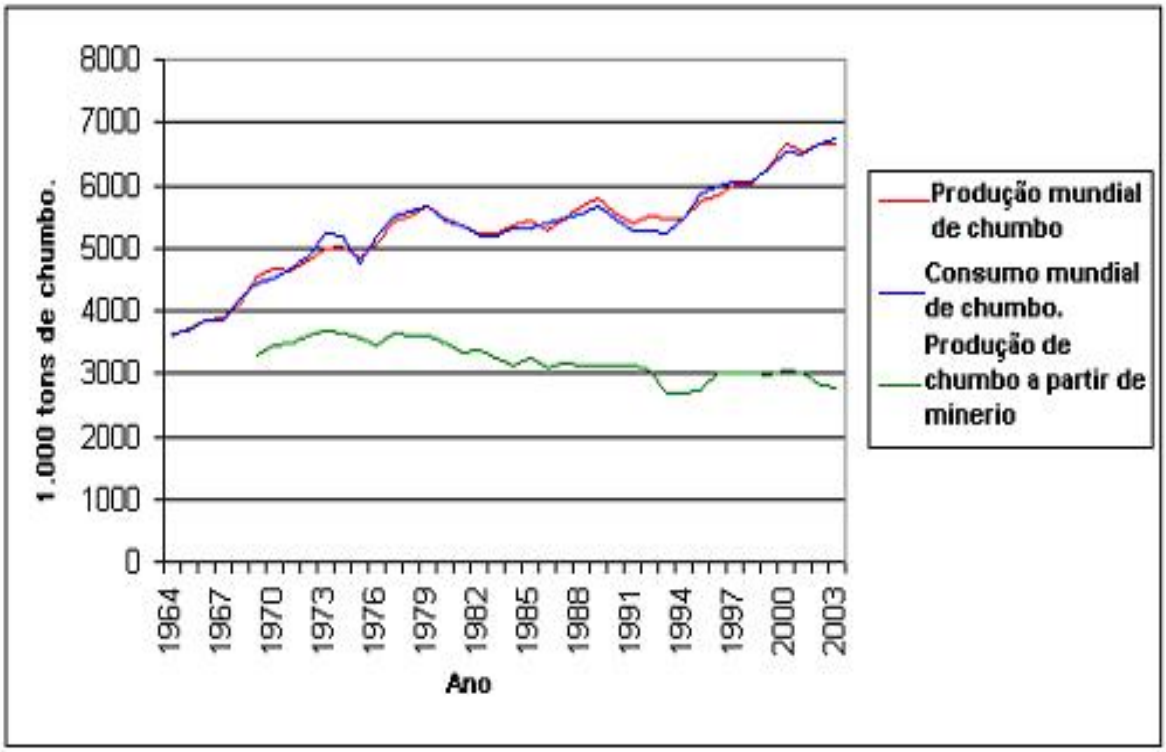


Figura 2.1: Gráfico da produção e consumo mundial chumbo [LEAD DEVELOPMENT ASSOCIATION, 2004].

O esgotamento das fontes minerais além do apreço crescente dos conceitos de minérios urbanos (corresponde à coleta seletiva de metais de utensílios domésticos tais como eletrônicos, computadores e outros e do desmanche de equipamentos industriais obsoletos) aponta para um conjunto de mudanças tecnológicas que inevitavelmente deverão ocorrer. As mudanças mais previsíveis são as dos processos de empresas mineradoras que estão aumentando os seus custos para conseguir se enquadrar nas exigências impostas para a preservação ambiental e enxugar os seus custos para adequar os seus processos à diminuição constante do conteúdo de metais nos minérios.

A sucata de baterias chumbo-ácido é hoje a principal fonte de matéria prima para a produção ou recuperação de chumbo. Praticamente 100% das baterias exauridas são recicladas no Brasil. A Tabela 2.1 apresenta a composição destas baterias [FERRACIN *et al.,* 2002]. Esta informação foi confirmada com os dados das análises feitas nas sucatas de baterias utilizadas no presente trabalho.

Tabela 2.1: Composição da sucata de baterias de chumbo-ácido [FERRACIN *et al.,* 2002].

COMPONENTE	CONTEÚDO
Massas ativas (80% em compostos de Pb)	35,0% – 40,0%
Chumbo metálico (grades e conexões)	20,0% – 30,0 %
Polipropileno	6,0% – 8,0 %
Solução acida	15,0% – 20,0 %
Separador	1,0% – 3,0 %
Outros	2,0% - 4,0 %
Chumbo total (na forma de PbO, $PbSO_4$ e Pb)	55,0% - 58,0 %

Conforme mencionado anteriormente o processo pirometalúrgico, geralmente utilizado na reciclagem de chumbo, é um processo extremamente conservador, não eficiente (gera 25% de borra) e sem garantias de proteção do meio ambiente. Associado ao fato das fontes minerais deste metal estar se esgotando e diminuindo no seu conteúdo metálico e que a maior parte do custo das baterias

chumbo-ácido é devido ao chumbo, há necessidade de modernização do processo de produção ou recuperação do chumbo ou substituir esta tecnologia por aquelas mais avançadas.

Na presente tese desenvolveram-se dois processos de produção ou recuperação de chumbo a partir de matéria prima vindo da reciclagem: a) Processo de Fusão Alcalina e b) Processo Eletrohidrometalúrgico. Estes processos podem ser aplicados também para obter chumbo a partir de outras fontes como minérios e resíduos de outros processos, bem como para recuperar outros metais das matérias primas.

2.2- FUNDAMENTOS DOS PROCESSOS CONVENCIONAIS E PROPOSTOS

A preparação da matéria prima é uma etapa importante, pois determina a eficiência dos processos subseqüentes. Baseando-se nas informações que constam na seguinte seção deste capítulo o autor da tese elaborou um projeto também para essa etapa (preparação da matéria prima) o qual foi implementado pela Indústria de baterias Erbs de Santa Catarina e encontra-se em funcionamento. Detalhes desta atividade constam nas considerações finais da tese.

Todo processo de produção começa pela preparação das matérias primas. Ainda que exista conhecimento da preparação e separação da sucata de baterias chumbo-ácido para reciclagem, esta é uma atividade que pode ser considerada ineficiente tanto nas empresas brasileira produtoras de chumbo como também em um grande número de empresas estrangeiras. Uma maneira simples de preparar esta importante matéria prima consiste em receber a sucata de baterias em piso devidamente preparado para esta atividade, inclinado de tal maneira a conduzir a solução de ácido sulfúrico para um tanque de armazenagem. Logo, a solução deve ser filtrada e enviada ao tanque de armazenagem de eletrólito (que deve ser re-aproveitado). A sucata é enviada para um alimentador de sucata que a envia para um moinho de martelo (ou de facas), mediante uma esteira que pode ter um dispositivo para rasgar a bateria por baixo, retirar a solução e enviá-la ao tanque anteriormente mencionado. A bateria moída é peneirada em uma malha de 1,0 mm de abertura, de tal maneira a obter frações de massas ativas que podem ser filtradas para obter uma fração mais seca. Obtém-se também: fração de sólidos constituída de chumbo metálico, polipropileno, separador e outros. O esquema do setor de

separação de componentes e preparação da matéria-prima é apresentado na Figura 2.2.

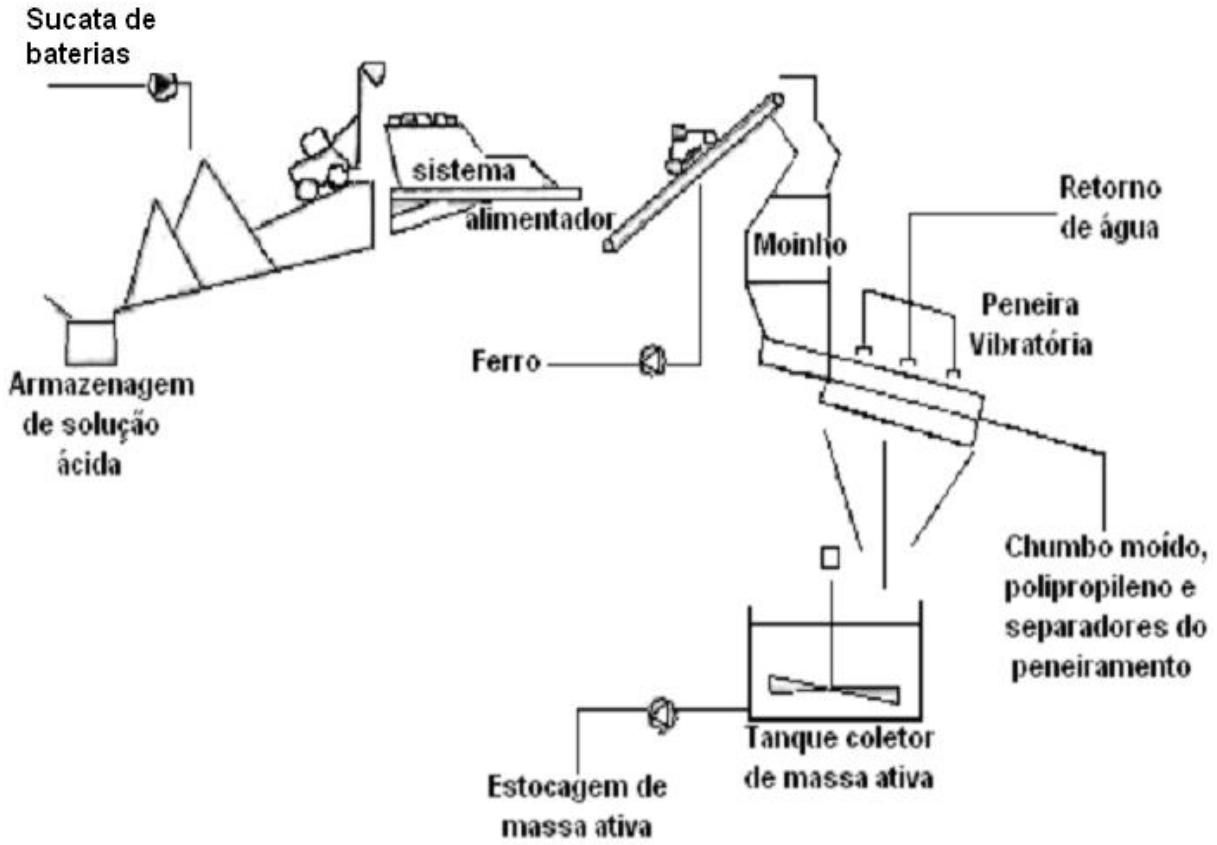


Figura 2.2: Diagrama esquemático de moenda e peneiramento da sucata de baterias [RAMUS & HAWKINS, 1993].

A separação dos componentes peneirados maiores que 1,0 mm (chumbo moído, polipropileno e separadores) pode ser efetuada em separador hidrodinâmico do tipo apresentado na Figura 2.3, onde aproveitando-se da diferença de peso especifico dos materiais é providenciada a separação em tanques de água. O material com densidade maior que 1,0 g/ml, é decantado e retirado mediante uma rosca sem fim. Os de densidade menor que 1,0 g/ml, como o polipropileno, flutuam e são retirados mecanicamente pela parte superior. Deve-se ter especial preocupação para a descontaminação e recuperação da água utilizada. O autor do presente trabalho apresenta no final desta tese (considerações finais) uma proposta para recuperar os contaminantes que são transformados num resíduo sólido (para ser reciclado), e produzir gesso para ser comercializado; a água retorna ao processo.

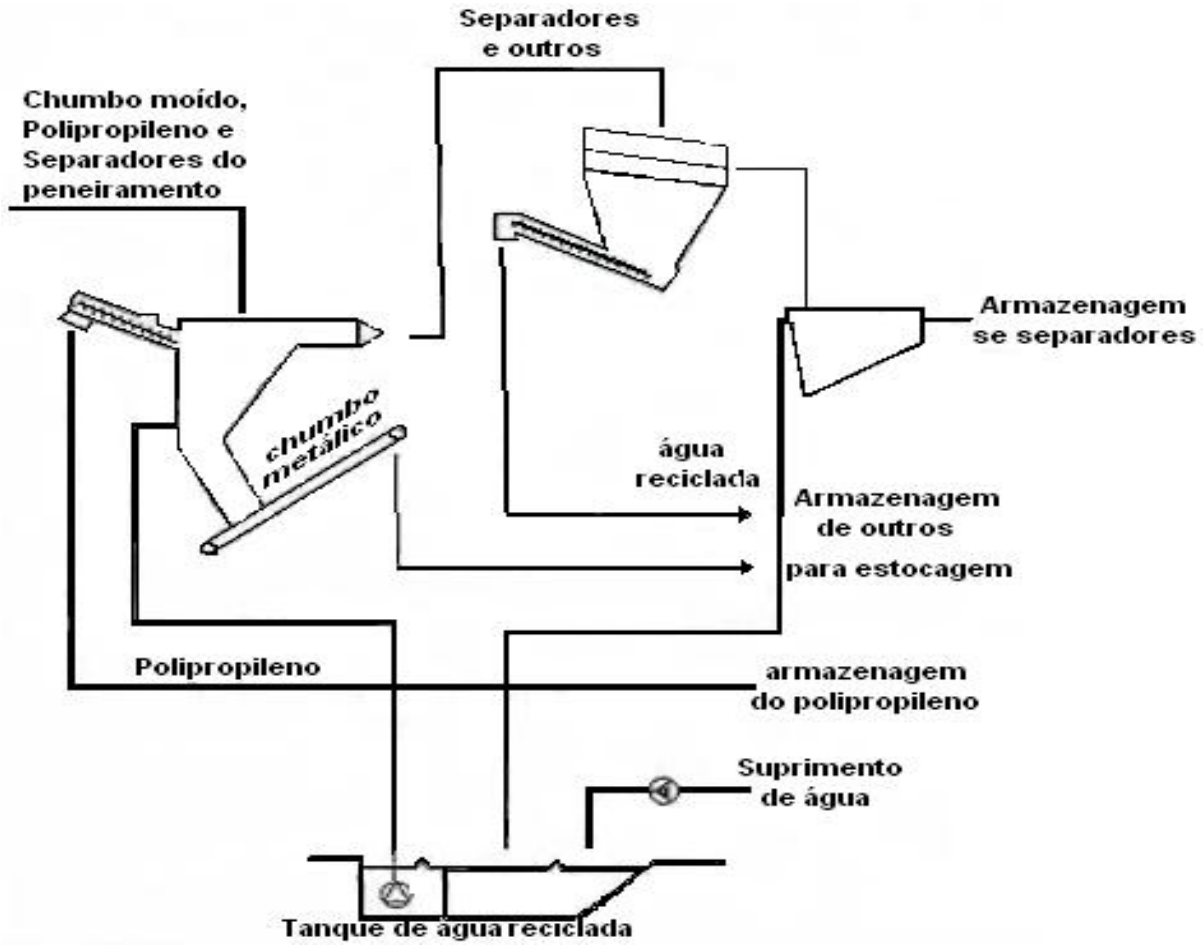


Figura 2.3: Esquema da separação hidrodinâmica da fração maior que 1,0 mm. [RAMUS & HAWKINS, 1993].

Após a separação dos componentes de baterias exauridas, diversos processos de reciclagem de chumbo podem ser aplicados.

2.2.1- PROCESSO CONVENCIONAL DE OBTENÇÃO DE CHUMBO

No processo convencional de produção de chumbo, as diferentes frações obtidas no processo de separação da sucata são processadas separadamente a alta temperatura, em fornos (até 1200°C), que podem ser rotativos ou fixos, tais como revérberos, de tipo cuba, utilizando cavaco de ferro e carvão como redutores e areia ou vidro (sílica) como escorificante. O aquecimento mais freqüente é feito usando-se uma mistura de óleos pesados, como combustível, e oxigênio ou ar como comburente (vide Figura 2.4). Em alguns casos, utiliza-se energia elétrica como, por exemplo, em fornos tipo Cubilo, onde uma grande diferença de potencial é aplicada

entre os eletrodos de grafite, que chegam até a vibrar. Embora esta vibração auxilia na agitação do material fundido, é um dos fatores responsáveis pelo alto consumo dos eletrodos de grafite. A fusão é bastante rápida (1h a 3h), comparada com o forno convencional.

Cabe destacar que uma preocupação especial deve ser dispensada para o tratamento e coleta de resíduos líquidos, sólidos e gasosos. Convênios internacionais já estabeleceram limites de concentração para diversos elementos químicos descartados tanto em efluentes líquidos (Tabela 2.2), como nas descargas gasosas (Tabela 2.3) dos processos produtivos. Os limites apresentados nestas tabelas são recomendações mínimas que devem ser respeitadas. Fica a cargo dos dirigentes de cada país regulamentar e fazer valer o seu cumprimento. Salienta-se que a tendência é que estes limites se tornem mais rigorosos.

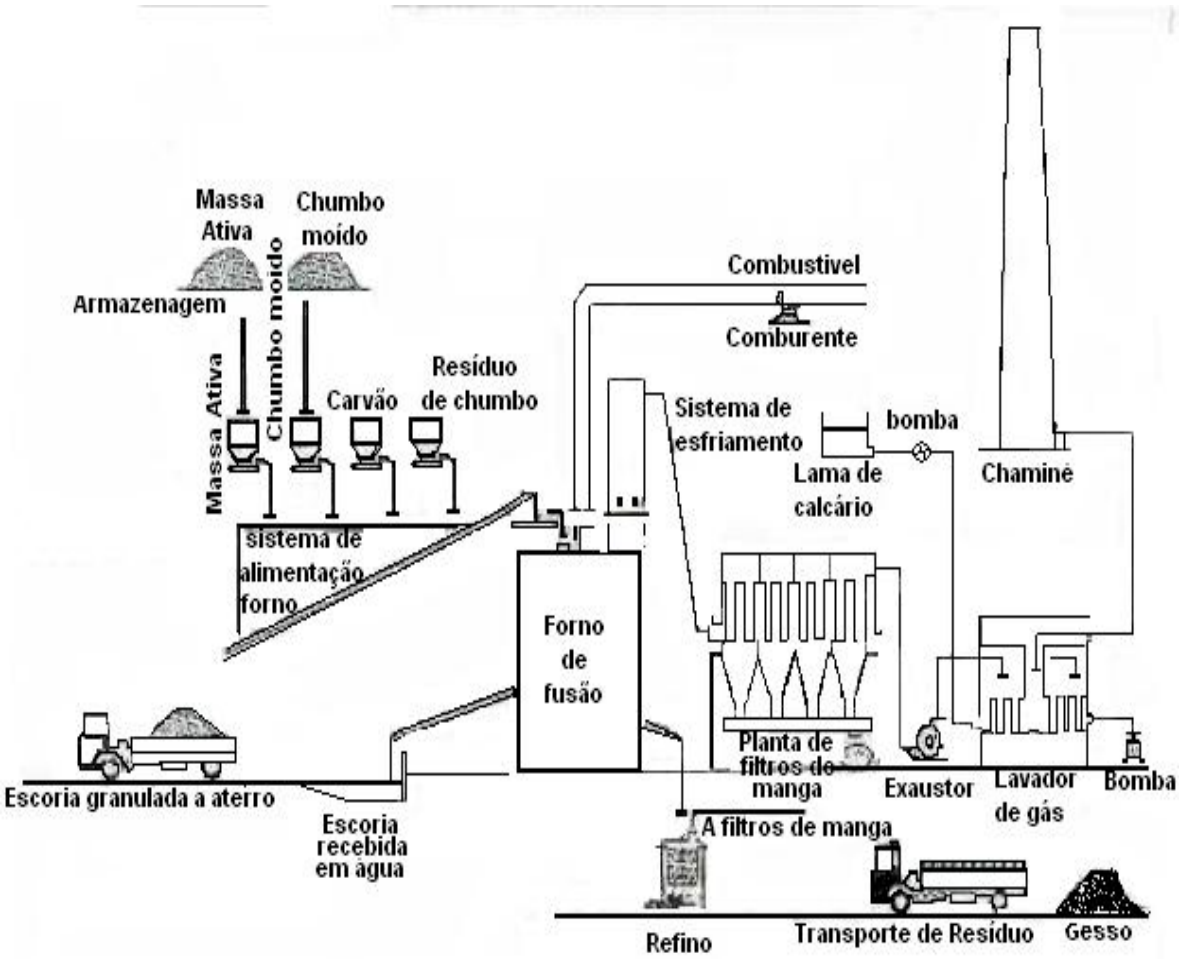


Figura 2.4: Diagrama esquemático do processo convencional de recuperação de chumbo [PHILLIPS & LIM, 1998].

Tabela 2.2: Descargas limites de efluentes líquidos recomendados em convênios internacionais [PHILLIPS *et al.,* 1998]

Parâmetro	Limite (ppm)
pH	5,5 – 9,0
Demanda biológica de oxigênio (5 dias a 20 °C)	50
Sólidos em suspensão	200
Chumbo	0,5
Cádmio	0,02
Zinco	4,0
Estanho	1,0
Cobre	1.0
Níquel	1,0

Tabela 2.3: Descargas limites de efluentes gasosos recomendados em convênios internacionais [PHILLIPS *et al.,* 1998].

Parâmetro	Limite (mg / m^3 nas CNTP)
Chumbo	15
Cádmio	15
Zinco	100
Arsênio	25
Cobre	100
Mercúrio	10
Particulados	200

A borra, também denominada de escória, gerada tanto nas empresas brasileiras como internacionais, tem composição similar e está apresentada na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Composição das escorias [BARRETT, 1993].

Parâmetro.	Concentração em % m/m
Oxido de ferro	45
Oxido de silício	25
Oxido de magnésio	18
Oxido de alumínio	6
Pb, Sb, Sn, As, Cu.	< 2,0

A composição do chumbo obtido no processo convencional depende da carga do forno utilizada e de variáveis de produção, tais como nível de oxidação da chama, temperatura das diferentes etapas, velocidade de rotação (no caso de forno rotativo), tempo de reação e tempo em funcionamento do forno (determinará a absorção de calor da massa em reação). Após a obtenção do chumbo no estado fundido (ponto de fusão: 327,5^{o}C), o ajuste das concentrações necessárias dos diferentes elementos que se encontram em excesso é efetuado por processo de oxidação destes elementos no material fundido, usando ar ou oxigênio. Dado que os elementos no estado oxidado apresentam menores densidades que o chumbo, difundem para a superfície e são retirados. Quando a concentração é menor que a desejada, a correção é feita por adição de compostos químicos contendo tais elementos. A forma como é adicionada depende de cada elemento e envolve uma tecnologia específica. Por exemplo, a adição de cálcio é efetuada na forma de liga eutética Ca-Al (73% cálcio–27% alumínio) que funde a 550°C. Então, o material fundido deve ser elevado para uma temperatura ligeiramente superior a 550°C numa caldeira, agitado mecanicamente e a liga Ca-Al, adicionada no vórtice para que se difunda em todo o material [PRENGAMAN, 1984]. Considerações similares devem ser adotadas para a adição de nucleantes como enxofre e selênio, que são adicionados nos vórtices formados na agitação a temperaturas em torno de 500°C para melhorar as propriedades da liga chumbo - antimônio.

A ação dos elementos que atuam como nucleantes é servir como sítio de solidificação do material fundido de tal maneira a favorecer a produção de grande número de grãos impedindo o seu crescimento. Os elementos nucleantes favorecem a solidificação homogênea do fundido, impedindo a o crescimento de grão e a formação de grandes áreas de contorno de grão aumenta a resistência à corrosão.

2.2.2- FUSÃO ALCALINA PARA PRODUÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CHUMBO

Como já mencionado, os atuais processos de produção de chumbo e mesmo de outros metais têm dificuldades em atender as exigências dos organismos de controle ambiental. O ideal é desenvolver processos industriais sem geração de resíduos ou na sua impossibilidade os resíduos de um processo devem servir como matéria prima de outros processos industriais.

Uma das alternativas inovadoras desenvolvidas na presente tese para recuperar o chumbo da pasta ativa oriunda de baterias chumbo-ácido exauridas, e outros resíduos, é promover uma **fusão alcalina**, podendo para isso utilizar as mesmas instalações existentes nos processos convencionais (processo pirometalúrgico). Neste processo, quantidades otimizadas de matéria-prima rica em compostos de chumbo são colocadas com soda cáustica (NaOH) e enxofre (S) em um reator químico (fornos estacionários) e levados a 600°C - 700°C. Como resultado das reações químicas, chumbo metálico no estado fundido é obtido junto com uma borra composta por sais de sódio e impurezas do concentrado de chumbo (cobre, arsênio, antimônio, estanho, prata etc, normalmente na forma de sulfetos). Após a separação do metal, é efetuada a lixiviação com água onde os sais são solubilizados e os sulfetos metálicos (insolúveis em água) são separados por filtração simples (ver o esquema da Figura 2.5).

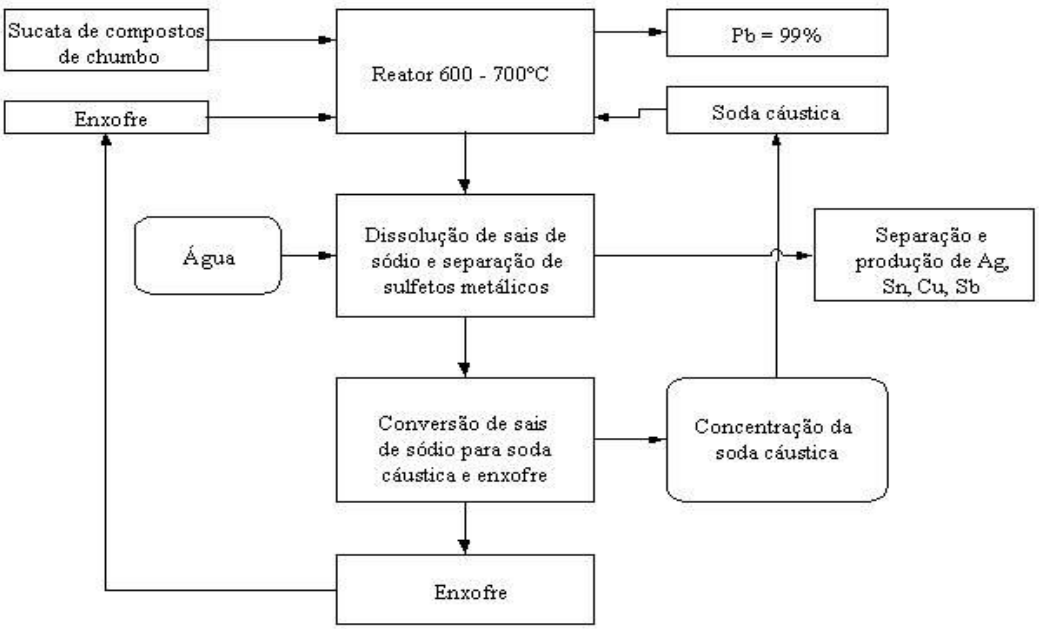


Figura 2.5: Diagrama de obtenção de chumbo por Fusão Alcalina.

Mediante processos químicos e ou eletroquímicos os valiosos metais podem ser recuperados [WANG *et al*., 2003] e os sais sódicos são quimicamente transformados em sulfeto de sódio e por processos eletroquímicos, em uma célula de diafragma, são transformados em produtos químicos de partida: soda cáustica e enxofre. Os detalhes da transformação podem ser contemplados no item 2.2.2.1. Abaixo, apresentam-se as reações químicas das etapas mencionadas.

No Processo de Fusão Alcalina, o enxofre reage com a soda cáustica formando sulfeto de sódio (Na_2S) e tiossulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$), que reagem separadamente com os compostos de chumbo formando sulfeto deste metal, conforme as seguintes equações químicas [OLPER *et al,* 1999].

$$4S + 6NaOH \rightarrow 2Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3H_2O \quad (2.1)$$

$$PbO + Na_2S_2O_3 \rightarrow PbS + Na_2SO_4 \quad (2.2)$$

$$4PbO_2 + 5Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow 4PbS + 5Na_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (2.3)$$

$$PbSO_4 + Na_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow PbS + Na_2SO_4 + H_2SO_4 \quad (2.4)$$

$$PbO + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow PbS + Na_2SO_4 + H_2O \quad (2.5)$$

$$PbO_2 + 2Na_2S + 2H_2SO_4 \rightarrow PbS + 2Na_2SO_4 + S^0 + 2H_2O \quad (2.6)$$

$$PbSO_4 + Na_2S \rightarrow PbS + Na_2SO_4 \quad (2.7)$$

Algumas destas reações são utilizadas também, à temperatura ambiente, para a transformação do sulfato de chumbo (sal de alto ponto de fusão e de difícil redução química) em compostos de chumbo que têm maior facilidade de utilização nos processos convencionais de reciclagem de baterias chumbo-ácido e também nas tentativas de implementação de processos eletroquímicos, ou seja, em PbS [MANEQUINI, 1997]. A inovação foi aplicá-las em estado fundido, em alta temperatura, porém em temperaturas bem menores que as utilizadas num processo convencional (ver seção 2.5). Além disso, a idealização da reação (2.1) foi importante, visto que nos testes feitos neste trabalho somente funcionou com soda cáustica. Notou-se que a eficiência da reação era limitada e ao tentar com carbonato

de sódio onde a produção de chumbo não acontecia. Foi notado ainda que é necessário produzir o sulfeto de sódio, Na_2S, a partir de soda cáustica e enxofre, e colocar junto com materiais contendo compostos de chumbo (reações de 2.1 a 2.7) para obter o chumbo. Esses fatos foram importantes, pois mostra que ocorre a reação de oxidação-redução (2.8) em que o sulfeto de chumbo formado reage com o hidróxido de sódio produzindo mais sulfeto de sódio, e que por conseqüência ocorrem as reações de 2.5 a 2.7, ou seja, um tipo de reação em cadeia.

$$4PbS + 8NaOH \rightarrow 4Pb^0 + 3Na_2S + Na_2SO_4 + 4\,H_2O \qquad (2.8)$$

Na prática se forma também sulfito de sódio, que pode ser revertido para soda e enxofre da mesma forma que o sulfato. O sulfito se forma provavelmente pela reação de Na_2S com Na_2SO_4. A equação química (2.8) mostra a necessidade de usar soda cáustica, e explica por que quando se usa carbonato de sódio, ao invés de hidróxido de sódio, as reações não acontecem.

Após a separação do chumbo metálico, os sais sódicos podem ser transformados em soda cáustica e enxofre de acordo com metodologia já conhecidas [ZOPPI *et al*, 1995], que será discutida na seção seguinte juntamente com os seus aspectos cinéticos. Tanto a soda cáustica como o enxofre retornam-se ao processo, assegurando a viabilidade econômica deste processo.

2.2.2.1- REVERSÃO DE SAIS SÓDICOS PARA SODA E ENXOFRE

Importantes processos produtivos, não necessariamente de chumbo, como de outros metais a partir de seus minérios e também em vários processos da indústria têxtil, apresentam entre seus resíduos o sulfato de sódio e outros sais sódicos.

Esses compostos são geralmente lançados em cursos de água, juntamente com os efluentes líquidos, pois seu despejo é permitido em grandes fluxos de água, por exemplo, em rios. Entretanto em lugares densamente habitados a concentração permitida para descartar estes sais em locais onde não há fluxo de água é de no

máximo 1.000 ppm [CETESB, 2004]. A tendência atual é adotar este limite para todos os efluentes.

Como se pode verificar por meio das equações químicas, de 2.1 a 2.8, o processo proposto gera sais sódicos (como sulfato e sulfeto) como resíduos. Deste modo, uma forma de viabilizar economicamente o processo proposto é a recuperação de soda cáustica e enxofre a partir dos sais citados. Além disso, tal tecnologia poderia ser aplicada em qualquer processo que gere os mesmos tipos de resíduos fornecendo matéria prima de grande utilização.

A primeira etapa do processo de reversão de sais sódicos consiste em transformar os sais sódicos em sulfeto de sódio, adicionando sulfeto de bário de acordo com as seguintes equações químicas [ZOPPI *et al*, 1995]:

$$Na_2SO_4 + BaS \rightarrow BaSO_4 + Na_2S \quad (2.9)$$

$$Na_2SO_3 + BaS \rightarrow BaSO_3 + Na_2S \quad (2.10)$$

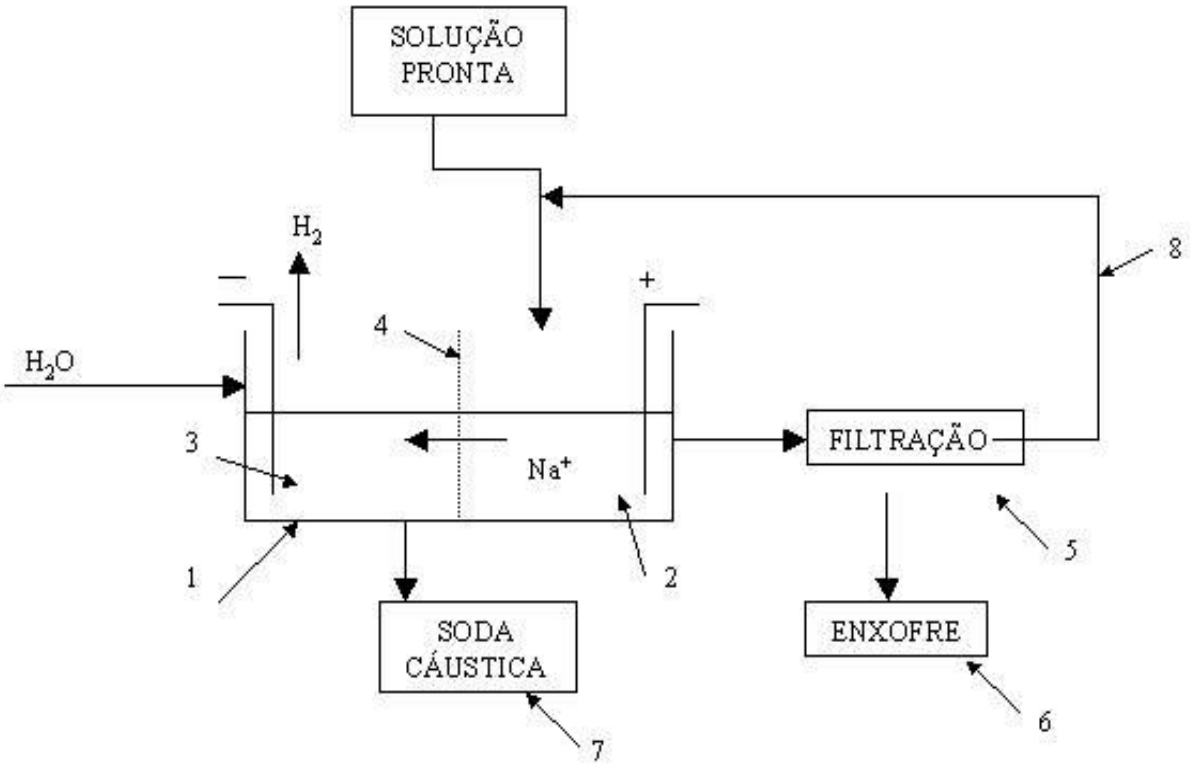
$$NaHSO_3 + BaS + NaOH \rightarrow BaSO_3 + Na_2S + H_2O \quad (2.11)$$

Os sulfatos e sulfitos de bário são insolúveis e podem ser separados por filtração e reduzidos termicamente com carvão de acordo com as reações:

$$BaSO_4 + 2C \rightarrow BaS + 2CO_2 \quad (2.12)$$

$$BaSO_3 + 3C \rightarrow BaS + 3CO \quad (2.13)$$

A solução de sulfeto de sódio obtida das filtrações dos produtos das reações (2.9), (2.10) e (2.11) é diluída a concentrações em torno de 100 g/L, ficando pronta para envio à célula eletrolítica de diafragma (ver Figura 2.6).



1-cuba eletrolítica	5-filtro
2-compartimento anódico	6-depósito de enxofre
3-compartimento catódico	7-depósito de soda cáustica
4-membrana catiônica em Nafion®	8-retorno da solução NaOH

Figura 2.6: Diagrama do sistema eletroquímico para reversão de sulfeto de sódio para soda cáustica e enxofre.

A solução de sulfeto de sódio é bombeada para o compartimento anódico, da célula eletrolítica (com eletrodos de aço inoxidável de código 304), onde ocorre a oxidação do sulfeto de acordo com a seguinte equação química:

$$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^0 + 2e^- \qquad (2.14)$$

O compartimento catódico (3) é alimentado com água que se reduz de acordo com a seguinte equação química:

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2\,OH^- + H_2\,(g) \qquad (2.15)$$

Os cátions Na^+ migram através da membrana catiônica formando soda cáustica, que é retirada continuamente da célula e enviada ao tanque de solução de soda. A solução do compartimento anódico, o anólito, é retirada e filtrada continuamente para separação do enxofre, obtendo-se a solução que retorna ao processo eletroquímico e o enxofre separado é armazenado.

Somando-se as equações (2.14) e (2.15) obtém-se:

$$Na_2S + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + S^0 + H_2(g) \qquad (2.16)$$

Quanto aos aspectos cinéticos do processo, pode-se afirmar que as reações de conversão de sulfato de chumbo em óxidos e/ou sulfetos de sódio em meio aquoso a temperatura ambiente, bem como as reações envolvendo óxidos de chumbo (reações 2.2 a 2.7), são muito rápidas [CHACÓN – SANHUEZA, 2003], sendo comparável também no estado fundido. Há também que enfatizar um fato interessante: a reação representada pela equação (2.1) que dá origem a todo o processo ocorre também à grande velocidade no estado fundido. Isso permite que todo o processo de reações paralelas possa dar origem a um único conjunto de processos controlado pela reação principal de produção de chumbo, ou seja, aquela representada pela equação (2.8).

Um aperfeiçoamento do processo de reversão de sais de sódio, é a adição de iodeto de sódio (NaI) ao anólito numa quantidade de 5 g/L. O potencial de oxidação do íon I^- é intermediário aos potenciais das reações 2.14 e 2.15, atuando como intermediador (catalisador).

A representação da ação catalítica do iodeto de sódio é dada pelas seguintes equações:

No Anodo: $$2NaI \rightarrow 2Na^+ + I_2 + 2e^- \qquad (2.17)$$

Na solução: $$I_2 + Na_2S \rightarrow 2\,NaI + S^0 \qquad (2.18)$$

Reação total: $$Na_2S \rightarrow 2Na^+ + S^0 + 2e^- \qquad (2.19)$$

Esse procedimento adicional traz os seguintes benefícios [ZOPPI *et al*, 1995]:

- Redução do potencial da célula, pela diminuição do potencial de polarização, com a conseqüente diminuição do consumo de energia elétrica;

- Aumento da cinética de reação de oxidação, diminuindo o limiar de concentração de sulfeto de sódio no processo e

- Possibilidades de operar a densidade de corrente mais alta, diminuindo os tamanhos de célula e eletrodos e, conseqüentemente, o custo do investimento.

2.2.3- PROCESSO ELETROHIDROMETALURGICO (EHM) PARA PRODUÇÃO E RECUPERAÇÃO DE CHUMBO

Durante o desenvolvimento do presente trabalho, diversos processos eletroquímicos para produção de chumbo e cálcio foram estudados, o que fez com que vislumbrasse uma segunda alternativa inovadora para produzir chumbo. O objetivo deste estudo foi preparar a matéria prima com compostos de chumbo e transformá-los para sulfeto de chumbo, conforme já mostrado acima (equações químicas 2.2 a 2.7) e, então, submetê-lo a um processo eletroquímico. Entretanto, em alguns casos é mais conveniente transformar a matéria prima rica em compostos de chumbo em chumbo bruto mediante redução com carvão a baixas temperaturas após o que os produtos formados (PbS e Pb) podem ser lixiviados com solução de fluoroborato férrico, $Fe(BF_4)_3$, obtendo-se fluoroborato de chumbo, $Pb(BF_4)_2$, [FERRACIN L. C., 2001 e FERRACIN *et al,* 2002], de acordo as seguintes reações:

$$PbS + 2Fe(BF_4)_3 \rightarrow Pb(BF_4)_2 + 2Fe(BF_4)_2 + S \qquad (2.20)$$

$$Pb + 2Fe(BF_4)_3 \rightarrow Pb(BF_4)_2 + 2Fe(BF_4)_2 \qquad (2.21)$$

A solução de tetrafluoroborato de chumbo produzida é submetida a um processo eletrolítico, utilizando o sistema representado na Figura 2.7, em que as linhas em vermelho correspondem à circulação do católito e em azul, do anólito. No cátodo de aço inox se deposita o chumbo de altíssima pureza e no anodo se oxidam os íons ferrosos, que depois passam pelo reator lixiviador para lixiviar os compostos de chumbo segundo as reações 2.20 e 2.21. As impurezas metálicas são decantadas quimicamente e filtradas antes da solução retornar ao tanque alimentador de solução. A matéria prima com os compostos de chumbo, na forma de sulfeto ou metálica, é alimentada ao reator lixiviador, onde reage com a solução de

fluoroborato férrico proveniente da célula eletrolítica de diafragma. A solução resultante, contendo ainda impurezas precipitadas, passa por um filtro. Lá, elementos químicos de bom valor comercial são separados por diversos métodos químicos e eletroquímicos [WANG, S. *et al*, 2003].

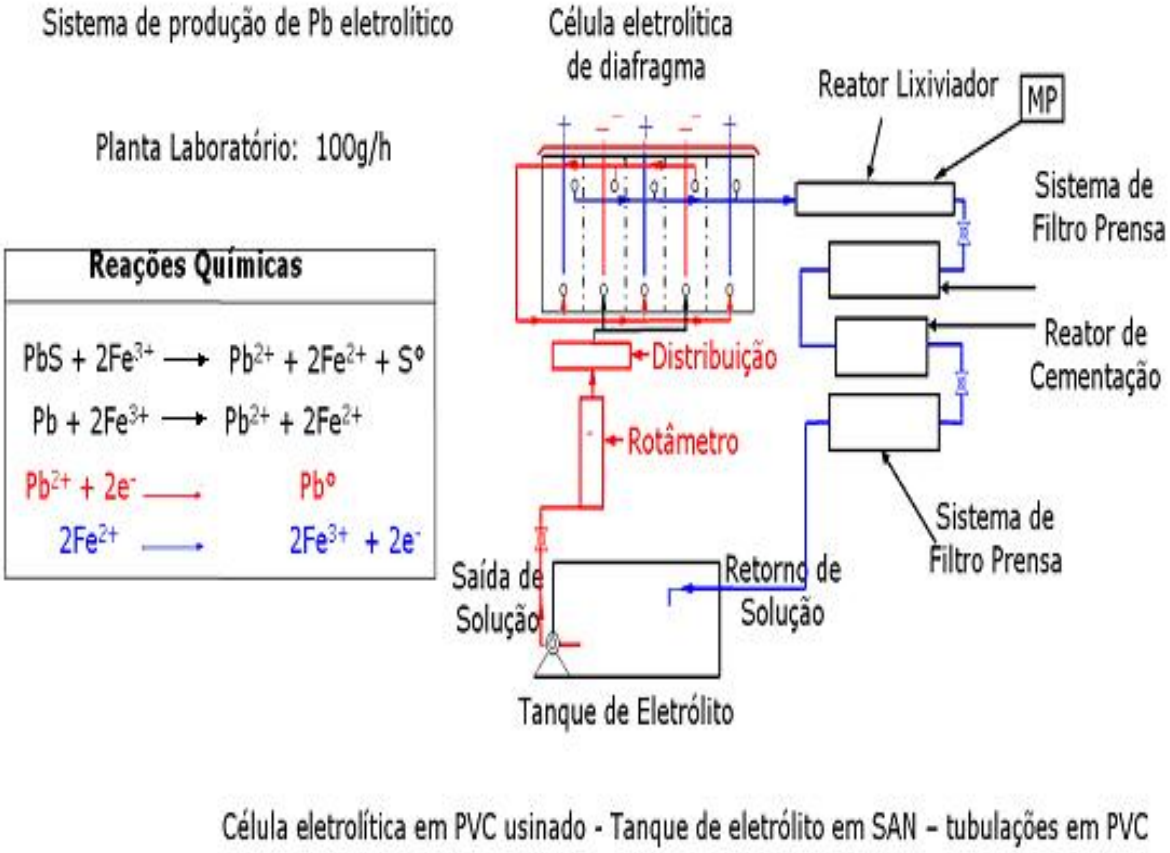


Figura 2.7: Diagrama esquemático do processo EHM de obtenção de chumbo.

Com relação às impurezas, os compostos químicos de antimônio, arsênio e bismuto são altamente solúveis na solução de fluoroborato férrico, mas em concentrações maiores que 100 ppm também depositam sobre o cátodo de aço inoxidável, impedindo a deposição de chumbo. Portanto, estes íons metálicos devem ser previamente reduzidos com chumbo finamente dividido de acordo com as seguintes equações químicas:

$$3Pb + 2Sb(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2Sb° \quad (2.22)$$

$$3Pb + 2As(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2As° \quad (2.23)$$

$$3Pb + 2Bi(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2Bi° \quad (2.24)$$

Esse processo em que os metais são reduzidos e sedimentados é conhecido nas indústrias como cementação. Reações similares também são usadas com a galena (mineral rico em PbS) no lugar do chumbo finamente dividido, como mostram as seguintes equações químicas:

$$3PbS + 2Sb(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2Sb° + 3S° \quad (2.25)$$

$$3PbS + 2As(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2As° + 3S° \quad (2.26)$$

$$3PbS + 2Bi(BF_4)_3 \rightarrow 3Pb(BF_4)_2 + 2Bi° + 3S° \quad (2.27)$$

Similarmente, outros íons metálicos tais como prata e cobre podem ser separados [OLPER, 1991]. Após a cementação das impurezas, nova filtração é efetuada, enviando-se a solução filtrada ao tanque de armazenamento. Deste tanque, a solução é bombeada aos compartimentos catódicos da célula de diafragma a uma vazão constante (controlada por rotâmetro), onde os íons Pb^{2+} são eletrodepositados, com alta pureza (pureza obtida nesse trabalho foi de 99,99%), sobre substratos de aço inoxidável. Em seguida, a solução com menor teor de chumbo, passa para os compartimentos anódicos da célula de diafragma, onde os íons Fe^{2+} são oxidados a íons Fe^{3+}. A solução rica em íons férricos é enviada ao reator lixiviador, dando seqüência ao ciclo, como se pode verificar na Figura 2.7. A separação dos compartimentos da célula é feita mediante membrana trocadora de prótons (Nafion® 324). O processo é realizado até que nos cátodos os depósitos de chumbo atinjam a espessura desejada (5 - 6 mm). Depósitos mais espessos tornam-se dendríticos e a eficiência do processo diminui.

Como já mencionado, o Brasil também está entre os 116 países que aderiram, em 1993, ao convênio internacional chamado Convenção de Basiléia [CONVENÇÃO DE BASILÉIA, 1993], que controla os Movimentos Transfronteiriços de Resíduos Perigosos. Por este convênio, ficou proibido a transferência entre os países participantes de materiais considerados de grande risco ao meio ambiental, entre eles a sucata de baterias automotivas de chumbo-ácido. Como o Brasil é um importante exportador destas baterias, a quantidade de sucata vem diminuindo ao longo dos últimos anos, pois as baterias automotivas de chumbo-ácido novas que saem do país não retornam mais para serem recicladas. Por este motivo, no

presente trabalho também foram utilizadas outras matérias primas ricas em chumbo, além de massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas (Indústrias Tudor – SP de Baterias Ltda., unidade de Governador Valadares, MG), tais como: galena (Votorantim Metais, unidade de Morro Agudo, Paracatu, MG), resíduos de minério de cobre (calcopirita: Minérios de Chile), resíduos de refino de chumbo das indústrias de baterias (Indústrias Tudor – SP de Baterias Ltda., unidade de Bauru, SP) e lama recuperada de processos de produção de componentes de baterias (Plajax Indústria e Comércio de Plásticos Ltda., Bauru, SP).

2.3- PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1- FUSÃO ALCALINA

Primeiramente, amostras dos diferentes materiais de partida foram analisadas quimicamente no Laboratório de Química das Indústrias Tudor – SP de Baterias Ltda., unidade de Bauru, SP, mediante Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) da marca Varian, modelo AA55. Para solubilização, as amostras foram digeridas em solução de água régia concentrada a 70°C, sob agitação, durante cerca de 1 h. Após a digestão, as misturas resultantes foram filtradas em funil de Büchner, a fim de separar o possível material não digerido.

As soluções provenientes do processo de digestão foram então diluídas para que as concentrações dos elementos analisados estivessem nos intervalos de concentrações das soluções padrão preparadas a partir de padrões Centipur de 1.000 ppm da Merck, conforme indicado na Tabela 2.5 abaixo. As condições operacionais do aparelho de EAA que foram utilizadas estão mostradas na Tabela 2.6.

Tabela 2.5: Concentrações em ppm das soluções obtidas a partir de padrões Centipur de 1.000 ppm da Merck.

Elemento	Padrão I	Padrão II	Padrão III	Substrato Líquido
Pb	0,5	1,0	2,0	Diluição em HNO_3 30% (*V*/*V*)
Fe	7,5	15,0	30,0	Diluição em HCl 15% (*V*/*V*)
Sb	7,5	15,0	30,0	Diluição em HCl 24% (*m*/*V*)
Ag	1,0	2,0	4,0	Diluição em HNO_3 5% (m/*V*)
Al	20,0	40,0	60,0	Diluição em água desmineralizada
Cu	1,0	2,0	4,0	Diluição em água desmineralizada
Sn	10,0	20,0	40,0	Diluição em HCl 24% (*m*/*V*)
Ca	1,0	2,0	4,0	Diluição em HCl 6,5% (*V*/*V*)

Tabela 2.6: Condições operacionais do aparelho de EAA que foram utilizadas para as análises das soluções provenientes do processo de digestão dos diferentes materiais de partida.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Tipo de Chama	Corrente da Lâmpada (mA)	Tamanho da chama (cm)
Pb	217,0	Acetileno/ar sintético	5	1
Fe	248,3	Acetileno/ar sintético	5	1
Sb	217,6	Acetileno/ar sintético	10	1
Ag	328,1	Acetileno/ar sintético	4	1
Al	309,3	Acetileno/óxido nitroso	10	1 a 2
Cu	324,8	Acetileno/ar sintético	4	1
Sn	235,5	Acetileno/óxido nitroso	7	2
Ca	422,7	Acetileno/óxido nitroso	10	1 a 1,5

O processo de fusão alcalina foi efetuado, primeiramente, em cadinhos de ferro e porcelana, utilizando-se pequenas quantidades das substâncias envolvidas. Como matérias primas ricas em chumbo foram utilizadas galena e massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas, pois são as mais disponíveis no mercado. Para galena, que contem cerca de 70 % de chumbo, utilizou-se uma proporção equivalente a 1 mol de Pb para 8 mol de NaOH (sem enxofre). Para massas ativas de baterias exauridas (com aproximadamente 70 % de Pb), utilizou-se uma

proporção em massa equivalente a 1 mol de Pb para 1,56 mols de enxofre e 4,65 mols de NaOH. As misturas reacionais foram sempre aquecidas em forno tipo mufla (600°C a 800°C). A partir destes experimentos preliminares foi possível ajustar as proporções dos materiais reagentes e ter uma boa noção da influência do tempo e temperatura da reação.

Posteriormente, a reação envolvida no processo de fusão alcalina foi investigada utilizando-se um reator tipo cadinho de ferro fundido (volume de cerca de 300 mL), aquecidas também em forno tipo mufla. As proporções dos materiais reagentes também foram as mesmas que aquelas descritas acima. Primeiramente, a temperatura da reação foi variada (600°C, 700°C, 750°C, 800°C e 900°C), fixando-se o tempo de reação em 2 h. Em seguida, variou-se o tempo de reação (1h, 2h e 3h) para a temperatura que resultou em maior rendimento reacional.

Após tais avanços, um reator foi confeccionado em material refratário com aquecimento elétrico e controle de temperatura por termopar (volume de cerca de 10,0L), onde foram confirmados os resultados obtidos. A Figura 2.8 mostra uma fotografia deste sistema montado no laboratório da empresa Tudor – SP de Baterias Ltda., unidade de Bauru, SP. Nesta fotografia, a seta indica o sentido no qual o reator é girado ao final da reação para derramar o fundido obtido de chumbo. Os testes foram realizadas tanto com galena como massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas.

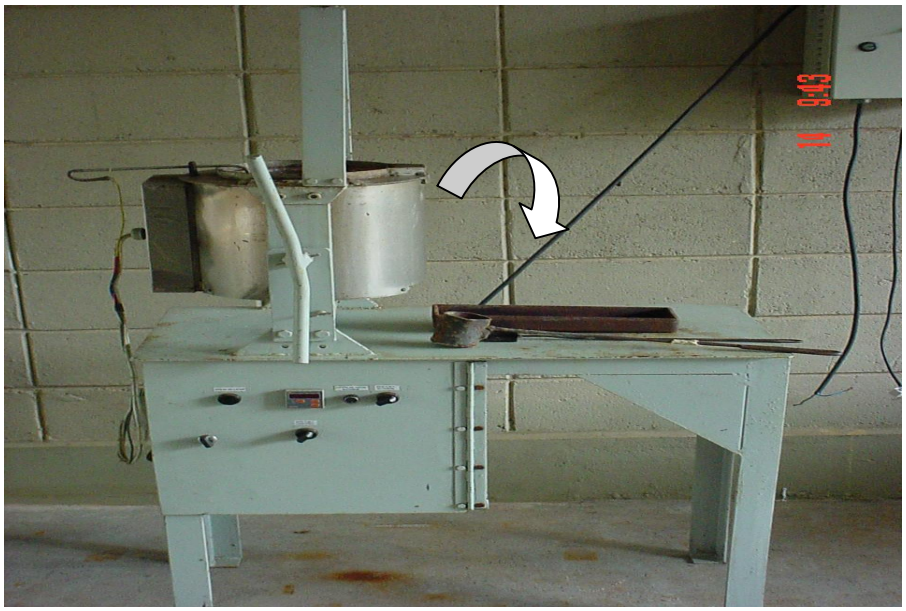


Figura 2.8**:** Sistema de produção de chumbo por Fusão Alcalina.

A pureza do chumbo obtido na forma metálica foi determinada analisando-se a composição da amostra por espectrofotometria de emissão ótica num aparelho da marca Shimadzu, modelo OES – 5500II da empresa Baterias Erbs Ind e Com. de Baterias Ltda., unidade de Botuverá, SC, calibrado exclusivamente para medidas de chumbo e as suas ligas.

2.3.2- PROCESSO ELETROHIDROMETALÚRGICO

Para produção ou recuperação de chumbo pelo processo eletrohidrometalúrgico projetou-se e construiu-se uma mini planta dimensionada para uma produção de 100 g de Pb/h. A Figura 2.9 mostra uma fotografia desta mini planta montada na empresa Tudor-SP de Baterias Ltda., unidade de Bauru, sobre um *rack* para dar sustentação a todo o sistema. Esta mini planta é constituída principalmente de um reator lixiviador em PVC (~ 4 L), filtro em PVC, tanque de eletrólito em PVC (~ 20 L), bomba centrífuga com selo magnético de 0,16 CV (Aflon®), rotâmetros de vazão até 650 L h^{-1} (SED®) e célula eletrolítica de diafragma confeccionada em PVC (~10 L). Esta célula contém dois cátodos de aço inoxidável 316 (160 mm x 200 mm x 3 mm) e três anodos de grafite (Carbomec CM – 10, de dimensão 160 mm x 300 mm x 20 mm) separados por quatro membranas catiônicas de Nafion® 324 (dimensão: 240 mm x 240 mm x 0,127 mm).

Para o início de funcionamento da mini planta de produção ou recuperação de chumbo é necessário preparar a solução eletrolítica rica em íons chumbo e ferro (II) {[Pb^{2+}]: 80 a 100 g/L; [Fe^{2+}]: 30 a 40 g/L; [HBF_4]: 190 a 210 g/L e gelatina: 0,2 g/L}. Após abastecer o tanque, esta solução eletrolítica é bombeada para os compartimentos anódico e catódico da célula eletrolítica de diafragma a uma dada velocidade de fluxo monitorada por rotâmetro (vide Figura 2.7). Com a aplicação de uma densidade de corrente catódica de 250 A/m^2 com auxílio de uma fonte de corrente/tensão (Tectrol 30A e 30V), os íons chumbo são reduzidos a chumbo metálico nos cátodos de aço e os íons ferrosos são oxidados a íons férricos nos anodos de grafite. A solução eletrolítica deixa os compartimentos anódicos da célula e alimenta o reator lixiviador, onde uma dada quantidade em excesso de matéria prima rica em compostos de chumbo é lixiviada pela solução eletrolítica ácida

contendo íons ferrosos e férricos. A velocidade de fluxo deve ser ajustada de tal forma que a solução eletrolítica proveniente do reator lixiviador esteja isenta de íons férricos. O ciclo de operações descritos acima repete-se até a obtenção de um depósito de chumbo com espessura de cerca de 4 mm, quando a fonte de corrente e a bomba de circulação são desligadas para a remoção do chumbo metálico produzido.

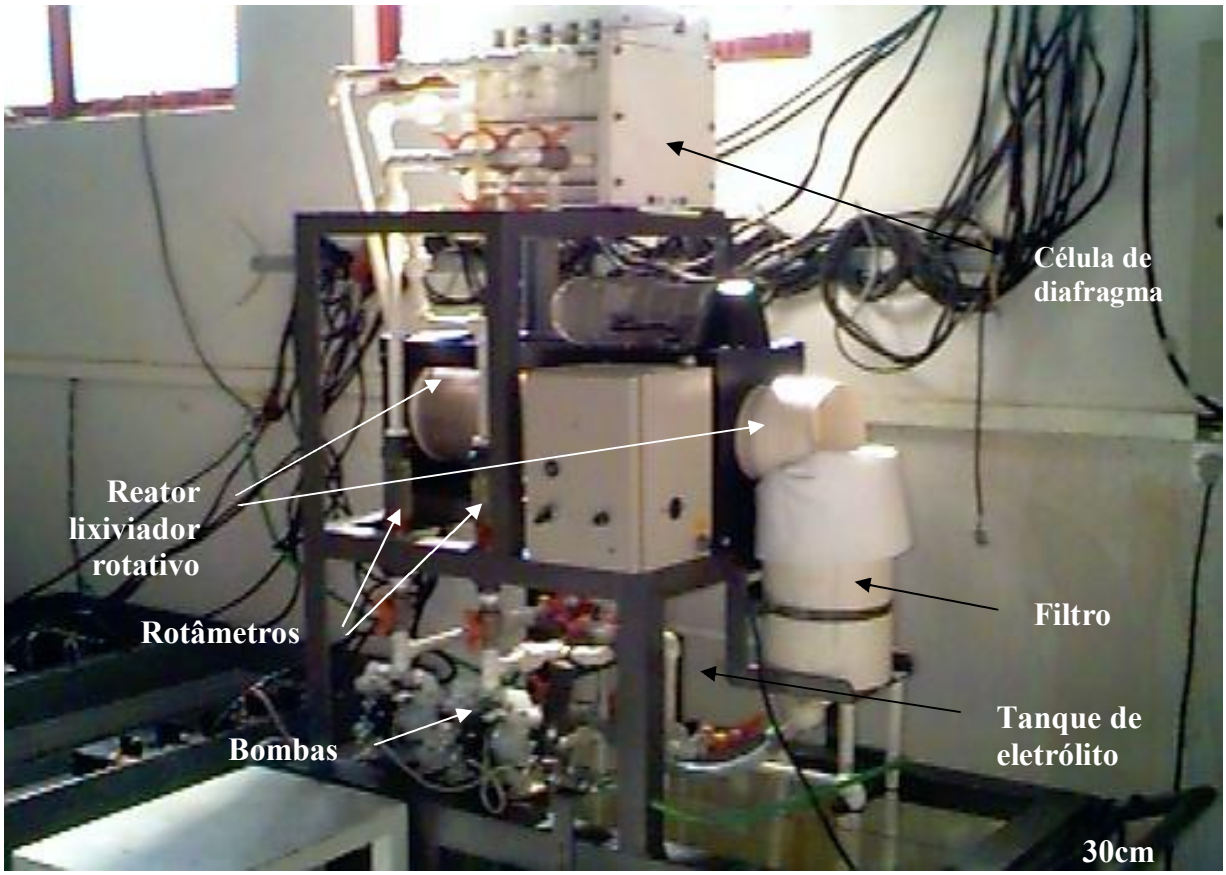


Figura 2.9: Sistema Eletrohidrometalúrgico de produção de chumbo.

Além das matérias primas ricas em chumbo utilizadas no processo de fusão alcalinas, também foram testadas outras matérias primas, a saber: chumbo bruto, obtido da fusão de pastelão (concentrado de óxidos e sulfato de chumbo), previamente dessulfatado e tratado termicamente com carvão e chumbo obtido nos testes preliminares do processo de fusão alcalina. Estes foram finamente pulverizados para aumentar sua área especifica, facilitando as reações e lixiviados de forma mais eficiente.

2.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como já mencionado anteriormente, no presente trabalho foram utilizadas diferentes matérias primas ricas em chumbo, tais como: massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas, galena, resíduos de minério de cobre (calcopirita), resíduos de refino de chumbo das indústrias de baterias e lama recuperada de processos de produção de componentes de baterias. A Tabela 2.7 apresenta o conteúdo (porcentagem) em elementos químicos, resultados das análises por espectrometria de absorção atômica das diferentes matérias primas.

Tabela 2.7: Porcentagem dos elementos químicos determinados por espectrometria de absorção atômica nas diferentes matérias primas ricas em chumbo, utilizadas no presente trabalho.

Elemento/ Substância	**Massas ativas**	**Galena**	**Resíduos de minérios**	**Resíduos de refino de Pb**	**Lama recuperada**
Pb	71,8 %	70,0 %	61,0 %	89,9 %	60,0 %
Sb	---	0,02 %	---	6,50 %	---
Cu	---	0,01 %	1,60 %	0,002 %	---
Ag	---	---	---	0,003 %	---
S	---	15,5 %	---	---	---
Sn	---	---	---	2,78 %	---
$PbSO_4$[‡]	2,48 %	---	83,0 %	---	58,0 %

(‡) calculada/determinada por gravimetria

Observa-se que elas têm um alto conteúdo de chumbo sendo que os resíduos de minérios e a lama têm o metal na forma de sulfato. O sulfato de chumbo é uma substância de difícil manuseio, principalmente quando se trata de recuperação por métodos convencionais, pois apresenta dificuldades para reduzir ao estado metálico e tem também um alto ponto de fusão (1.170ºC). Estas observações

estão em concordância com resultados apresentados na literatura. [Ferracin et al., 2002]

2.4.1- FUSÃO ALCALINA

Inicialmente, a reação envolvida no processo de fusão alcalina (equação 2.8) foi investigada utilizando-se pequenas quantidades das matérias primas e reagentes. A Tabela 2.8 mostra a porcentagem dos elementos químicos analisados por espectrometria de absorção atômica para o chumbo produzido pelo processo de fusão alcalina, realizado a 700°C durante 2 h com diferentes matérias primas de chumbo, bem como a eficiência de sua recuperação (calculada considerando a quantidade de chumbo na amostra).

Tabela 2.8: Porcentagem dos elementos químicos analisados por espectrometria de absorção atômica para o chumbo produzido pelo processo de Fusão Alcalina a 700°C e 2 h, a partir de diferentes matérias primas ricas em chumbo.

Elemento/ Substância	Massas ativas	Galena	Resíduos de minérios	Resíduos de refino de Pb	Lamas recuperadas
Pb	99,7 %	99,7 %	98,5 %	99,7 %	99,8 %
Sb	0,002 %	0,01 %	0,0005 %	0,12 %	0,0007 %
Cu	0,0015 %	0,001 %	1,1 %	0,004 %	0,0004 %
Ag	0,0017 %	0,001 %	0,0008 %	0,0022 %	0,0025 %
Eficiência de recuperação‡	92,4 %	99,2 %	89,8 %	98,8 %	99,5 %

(‡) calculada como porcentagem de recuperação da quantidade de chumbo em cada matéria prima.

Os resultados obtidos podem ser considerados satisfatórios uma vez que a eficiência de recuperação de chumbo no processo foi acima de 90% com pureza bastante alta. Com isso, pode-se dispensar qualquer operação de refino, com exceção do chumbo produzido a partir de resíduos de minérios que deve ser refinado para recuperar o cobre que tem grande valor no mercado. A outra restrição seria com relação ao chumbo produzido a partir de galena e resíduos de refino de chumbo: para usá-los na manufatura de massas ativas, deve-se reduzir o teor de antimônio para um valor igual ou inferior a 0,001 %. Porém, pode ser utilizado sem

purificação na produção de ligas de chumbo que necessita de um conteúdo de antimônio na ordem de 1,6 a 1,8 %, como apresentado no Capítulo 1. Nota-se também que o teor de sulfato de chumbo na matéria prima não influencia na eficiência de recuperação de chumbo.

Considerando-se a disponibilidade no mercado, somente galena e massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas foram utilizadas como matérias primas em estudos posteriores de fusão alcalina (equação 2.8). Estes estudos envolveram quantidades maiores de matérias primas e reagentes para estudar a influência da temperatura e do tempo de reação na eficiência de recuperação. Assim, para a galena, que contem cerca de 70 % de Pb, utilizou-se uma proporção em massa equivalente a 1 mol de Pb para 8 mols de NaOH (sem enxofre). Para massas ativas de baterias exauridas (70 % de Pb), utilizou-se uma proporção em massa equivalente a 1 mol de Pb para 1,6 mols de enxofre e 4,7 mols de NaOH. Primeiramente, o processo de fusão alcalina foi realizado por um tempo de 2 h nas seguintes temperaturas: 600°C, 700°C, 750°C, 800°C e 900°C. A Tabela 2.9 mostra o rendimento e a pureza do chumbo produzido, bem como as principais observações feitas durante estes experimentos.

Tabela 2.9: Rendimento e pureza do chumbo obtido pelo processo de Fusão Alcalina após 2h de reação a diferentes temperaturas.

Fonte/ Temperatura	Rendimento %	Impureza do Pb (m/m)				Observação
		% Sb	% Sn	% Cu	% Ag	
Massa ativa/ 900°C	66,7					Houve dificuldade em separar a borra.
Massa ativa/ 800°C	99,9	0,028	0,0002	0,007	0,0002	Pureza do Pb = 99,92 % Dificuldade de separação
Massa ativa/ 750°C	99,9	0,015	0,0002	0,0013	0.0019	Pureza do Pb = 99,92 % Alta viscosidade do material
Massa ativa/ 700°C	97,7	0,028	0,0002	0.0001	0,0019	Pureza do Pb = 99,92 %
Massa ativa/ 600°C	76,2					Dificuldade de separação
Galena/ 900°C	86,1					Houve dificuldade em separar a borra.
Galena/ 800°C	98,2	0,0001	0,0002	0,0001	0,0003	Dificuldade de separação Pureza do Pb = 99,99 %
Galena/ 700°C	96,8	0,003	0,0002	0,0001	0,0026	Pureza do Pb = 99,98 %
Galena/ 600°C	23,5					Dificuldade de separação

Como visto, os melhores resultados foram obtidos a 750°C e 800°C. Então, optou-se pela temperatura de 750° C para realizar o processo de fusão alcalina em diferentes tempos de reação (Tabela 2.10) já que nesta temperatura a viscosidade da mistura foi apropriada e não se observou dificuldade de separação.

Tabela 2.10: Rendimento e pureza do chumbo obtido pelo processo de Fusão Alcalina a 750°C com diferentes tempos de reação.

Fonte Temperatura/ tempo	**Rendimento %**	**Impureza do Pb recuperado (m/m)**				**Observação**
		% Sb	**% Sn**	**% Cu**	**% Ag**	
Massas ativas 750°C/1h	99,0	0.025	0,0002	0,0001	0,0019	Pureza do Pb = 99,92 %
Massas ativas 750°C/2 h	99,9	0,015	0,0002	0,0013	0.0019	Pureza do Pb = 99,92 % Alta viscosidade do material
Massas ativas 750°C/3 h	63,8					Rendimento baixo
Galena, 750°C/1h	100,0	0,0001	0,0002	0,0001	0,0026	Pureza do de Pb = 99,98 %
Galena 750°C/2h	96,3	0,0001	0,0002	0,0001	0,0026	Pureza do de Pb = 99,98 % Alta viscosidade do material
Galena 750°C/3h	90,7					Rendimento baixo

Para melhor visualização, os resultados das Tabelas 2.9 e 2.10 encontram-se também graficados nas Figuras 2.10 e 2.11 a seguir.

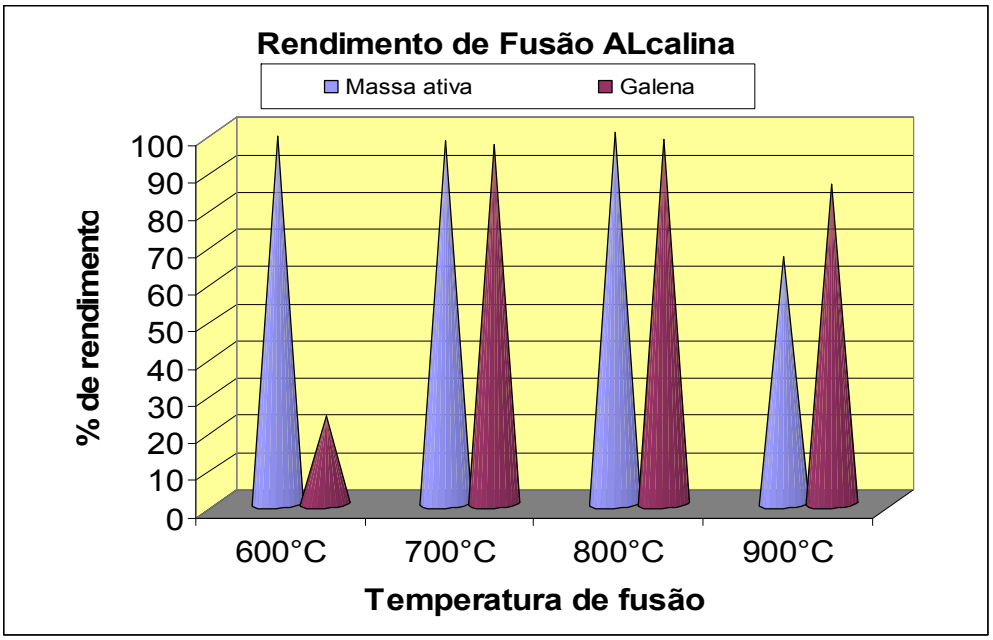


Figura 2.10 : Rendimento em chumbo obtido pelo método de Fusão Alcalina após 2h de reação a diferentes temperaturas.

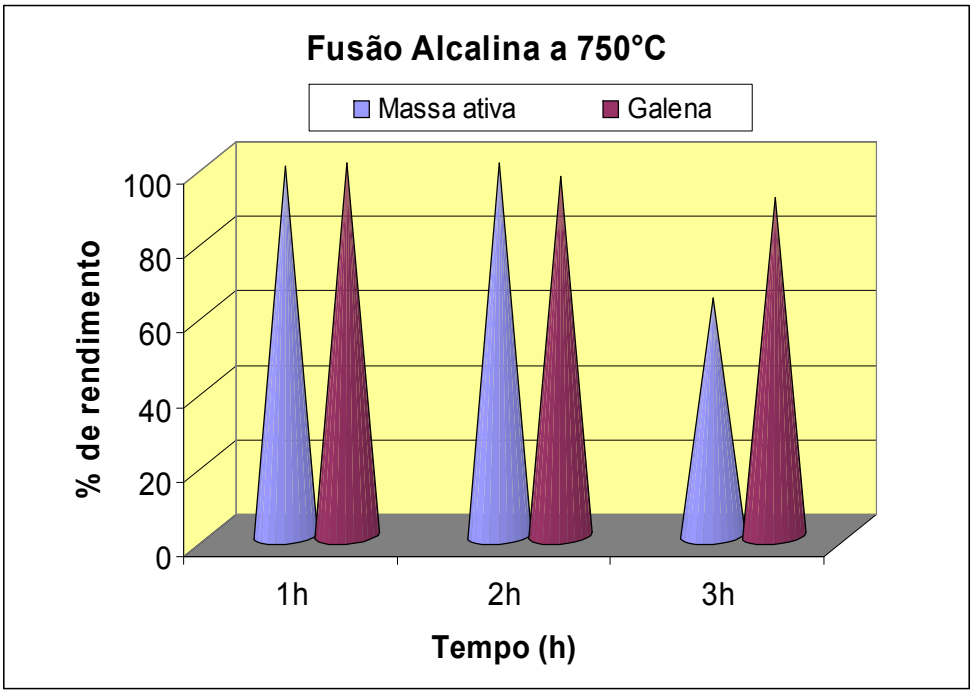


Figura 2.11 : Rendimento em chumbo produzido pelo processo de Fusão Alcalina a 750°C em diferentes tempos de reação.

A partir dos resultados de recuperação de chumbo apresentados nas últimas tabelas e gráficos pode-se afirmar que as melhores condições para obtenção de chumbo estão entre as temperaturas de 700°C e 800°C, com tempos de reação entre 1,0h e 2,0h. Fora desta faixa a escoria torna-se muito viscosa devido às

reações paralelas. A formação de produtos que aumentam a viscosidade dificulta a separação do chumbo e compromete o rendimento e pureza do material obtido. Assim como no processo convencional, uma medição prática da viscosidade da escoria pode indicar de maneira mais eficiente o tempo em que deve parar a reação (final do tempo de reação). Na prática, isso é feito de maneira bastante rudimentar. O operador introduz uma barra de ferro no fundido e o critério para indicar o final da reação é quando o fundido apresentar dificuldade em escoar da barra.

Como o rendimento e a pureza de chumbo no método convencional são inferiores (rendimento: 80% a 90% e pureza: 98,5%) pode-se concluir que o método de fusão alcalina é indicado para substituí-lo, principalmente por não requerer modificações nas instalações existentes. O rendimento e pureza são substancialmente superiores, não produz borra e a temperatura para obtenção é cerca de 200°C menor que a do processo convencional, o que se traduz na economia das fontes de combustível e elimina a possibilidade de liberação de PbO, importantes para a preservação do meio ambiente. Detalhes e demais vantagens encontram-se discutidos na seção 2.5, juntamente com os resultados do processo eletrohidrometalúrgico.

Cabe ressaltar que para melhorar a eficiência da recuperação é importante que a etapa de preparação da matéria prima seja implementada nas indústrias, mesmo que elas ainda utilizem o método convencional de recuperação de chumbo. Isso otimiza a recuperação e minimiza a produção de poluentes. Assim como no processo convencional, um método de medição prática da viscosidade da escoria é importante. O seu controle é fundamental para a separação eficiente de chumbo. A detecção do momento em que o fundido atinge a viscosidade crítica depende ainda da habilidade do operador.

2.4.2- PROCESSO ELETROHIDROMETALURGICO

As condições experimentais bem como os resultados dos principais testes efetuados, de forma continua (fluxo único para anólito e católito), do processo (EHM) para produção de chumbo podem ser apreciados na Tabela 2.11.

Tabela 2.11: Resultados obtidos para o processo EHM em diferentes condições experimentais.

Teste	Tempo (h)	Membrana utilizada	Eficiência* (%)	*E* (V)	Área Anódica (m^2)	Área Catódica (m^2)	Concentração inicial				Observações
							Pb^{2+} (g/L)	Fe^{2+} (g/L)	Sb (ppm)	H^+ (g/L)	
01	7	Nafion® 324	94,1	3,1	0,163	0,0913	95,0	32,6	85,0	137,0	Area An./Cat. = 1,8
02	7	Nafion® 324	42,7	2,7	0,133	0.0913	79,8	29,8	79,9	126,0	Area An./Cat. = 1,5
03	7	Nafion® 324	73,0	2,9	0,075	0,075	84,2	30,8	83,6	133,0	Area An./Cat. = 1,0
04	–	Nafion® 324	–	–	0,071	0,0812	–	–	–	–	Área An./Cat. = 0,87; Proteção dos catodos com fita PTFE**
05	6	Nafion® 324	67,1	2,9	0,071	0,0812	92,6	30,8	91,0	145,6	-
06	6	Nafion® 324	75,1	2,9	1,035	0,060	82,6	30,8	98,3	130,5	Proteção dos catodos com fita adesiva Scotch**
07	6	Nafion® 324	61,8	3,0	1,035	0,060	82,2	36,2	88,0	146,0	Proteção dos cátodos com tinta Neutrol**
08	6	Nafion® 324	83,9	3,1	1,035	0,060	97,8	34,0	80,3	134,0	Cátodos sem proteção
09	6	Nafion® 324	66,2	3,3	1,035	0,060	100,4	36,8	91,2	136,0	Proteção dos catodos com fita adesiva Scotch **
10	7	Polietileno	45,0	4,0	1,035	0,060	97,2	39,4	90,2	136,0	Troca de membrana
11	108	Polietileno	60,7	2,0	1,035	0,060	133,2	41,5	64,1	149,6	Inversão da posição da membrana
12	24	Polietileno	35,7	2,7	1,035	0,060	125,0	62,0	---	151,0	Alteração de concentrações
13	48	Egg Shell	68,2	2,2	1,035	0,060	136,0	66,0	105,3	115,2	Borbulhamento de ar
14	12	Fitesa II	47,5	2,3	1,035	0,060	109,6	51,0	14,2	111,9	Troca de membrana e parada na lixiviação
15	48	Fitesa II	45,5	2,1	1,035	0,060	89,8	54,8	18,0	121,1	Fluxo contínuo
16	12	Fitesa II	50,2	2,9	1,035	0,060	105,0	62,4	16,7	126,2	Circulação individual do anólito e católico
17	12	Fitesa II	43,7	2,7	1,035	0,060	95,2	52,8	19,8	127,0	Repetição do n° 16

* Eficiência de recuperação de chumbo calculada com base nas leis de Faraday;
** A proteção nas bordas dos cátodos é efetuada para evitar o efeito de borda (formação de depósito de chumbo dentrítico) e facilitar a retirada do chumbo eletrodepositado.

Como verificado nesta última tabela (testes 10 a 17), as tentativas de substituição da membrana Nafion® 324 não foram bem sucedidas visto que nesta operação a média dos rendimentos obtidos caiu significativamente. Essa queda no rendimento faradáico se deve à permeabilidade das membranas testadas aos íons ferros utilizados (detectável pela mudança de cor), permitindo sua migração dos

compartimentos anódicos para catódicos; a redução dos íons férrico a ferroso leva a oxidação do depósito de Pb, que em meio de ácido fluorobórico reverte para $Pb(BF_4)_2$. Dentre as membranas testadas, a que demonstrou melhor resultado foi o Nafion® 324 seguido de Egg Shell, tendo apresentado rendimentos de até 94,1% e 68,2%, respectivamente. Esse polímero é utilizado para filtrar gases (ar) para reter partículas de metais ou poeiras.

Quando o processo EHM para produção de chumbo operou de modo descontínuo (fluxos independentes de anólito e católito), a eficiência de recuperação de chumbo usando membranas de Nafion atingiu 95,8 % com uma diferença de potencial de célula, *E*, de 1,8 V. Entretanto, esta forma de operação requer, periodicamente, a inversão das soluções eletrolíticas, pois o católito fica pobre em íons chumbo e rico em íons ferroso, enquanto que o anólito fica rico em íons férrico. Quando o processo EHM operou no modo contínuo, a eficiência de recuperação de chumbo foi menor, como pode ser observado na Tabela 2.11 (testes 1 a 9). Acredita-se que a agitação (convecção) não eficiente foi a causa principal do resultado (houve polarização).

Nas duas formas de operação do processo EHM, a densidade de corrente elétrica utilizada no cátodo foi de 200 $A.m^{-2}$. O consumo de energia foi de 486 kWh/tonelada de chumbo quando o sistema operou de forma descontínua aumentando o consumo em cerca de 50% em relação ao modo contínuo. Este último resultado demonstrou que é importante melhorar a convecção da solução eletrolítica nos compartimentos para aumentar a velocidade do processo de eletrodeposição.

Manter o sistema em trabalho contínuo por longos períodos com uma única solução, só alimentando com matéria prima tratada (100 g/h) e ajustando os aditivos para manter o depósito compacto (0,02 g/L de lignino sulfonato de sódio e 0,2 g/L de gelatina), não produziu depósitos com boa eficiência, pelo menos com as condições experimentais utilizadas. Apesar disso, o processo EHM tem a vantagem de não requerer a utilização de ácido fosfórico, comum em banhos de chumbo para minimizar a formação de dióxido de chumbo nos anodos; nestes eletrodos ocorre somente a oxidação dos íons ferrosos para férrico.

O volume do reator lixiviador foi também um fator limitante. Um volume maior teria facilitado a lixiviação sem um aumento significativo do custo do equipamento. Outro problema encontrado no sistema foi o baixo desempenho do filtro prensa, que permitiu a passagem de resíduos para o tanque de eletrólito, de onde eram

bombeados para a célula de diafragma prejudicando a eficiência do processo. O filtro prensa foi introduzido no decorrer do trabalho no lugar de um filtro de tecido, que também se mostrou ineficiente. Todavia, as condições adequadas de operação do filtro prensa ainda é um assunto ainda a ser explorado.

Na Tabela 2.12 compara-se a pureza média do chumbo produzido por diferentes processos. O chumbo obtido pelo processo EHM é considerado de altíssima pureza (99,99 %) e atende as necessidades das mais modernas baterias chumbo-ácido: o percentual de pureza mínimo exigido para fabricação de baterias tipo VRLA é de 99,97%. O chumbo obtido pelo processo de fusão alcalina deve ser submetido a uma operação de refino e purificação para algumas aplicações, enquanto que o obtido pelo processo pirometalúrgico necessita de refino químico mais profundo.

Tabela 2.12: Composições químicas, determinadas por espectrometria de emissão ótica, para o chumbo produzido por diferentes processos.

Processo	**Sb (%)**	**As (%)**	**Bi (%)**	**Cu (%)**	**Sn (%)**	**Ag (%)**	**Zn (%)**	**Se (%)**	**Pb (%)**
Eletrohidrome-talúrgico (EHM)	0,0001	0,0002	0,0032	0,0017	0,0002	0,0006	0,0004	0,0002	99,99
Fusão Alcalina	0,0010	0,0004	0,0065	0,0080	0,0030	0,0025	0,0005	0,0002	99,74
Pirometalúrgico*	0,8000	0,0400	0,0250	0,0200	0,0300	0,0060	0,0003	0,0030	98,50

*Dados obtidos de banco de dados da empresa Baterias Tudor.

Em relação ao impacto sobre o meio ambiente, a formação de gases é grande no processo convencional (pirometalúrgico) e muito pequena no processo de fusão alcalina. O processo pirometalúrgico requer filtros para reter os particulados e lavadores de gases para reter o SO_x. No processo EHM não é necessário nenhum desses sistemas, pois não existe reação secundária que leve a formação de gases. A Tabela 2.13 apresenta a porcentagem de resíduos sólidos formados nos diferentes processos, tomando-se como base a quantidade do chumbo produzido. As composições químicas aproximada desses resíduos estão mostradas na Tabela 2.14.

Tabela 2.13: Porcentagem de resíduos sólidos formados nos diferentes processos de obtenção de chumbo a partir de massas ativas de baterias chumbo-ácido exauridas.

Processo	Porcentagem de resíduos
Eletrohidrometalúrgico (EHM)*	6,0 %
Fusão Alcalina**	10,0 %
Pirometalúrgico***	25,0 %

* resíduo retido no filtro; ** resíduo da lixiviação com água (não existe borra);
*** borra.

Tabela 2.14: Composição química porcentual calculada com base na massa seca dos resíduos sólidos formados nos diferentes processos de obtenção de chumbo.

Processo	Sb*	SiO_2	As	Bi	Cu	Sn	Fe	S	Ag*	Pb
Eletrohidrometalúrgico	60	-	2,2	0,100	3,00	3,0	-	10	0,5	20
Fusão Alcalina	40	4,0	-	-	0,40	1,2	10	12	-	2,0
Pirometalúrgico	0,05	20	-	0,001	0,75	0,10	30	1,0	-	1,5

* pode ser recuperado no caso dos processos EHM e fusão alcalina (se tiver).

Apesar do resíduo do processo EHM ter 20% em Pb, em valor absoluto é próximo ao do pirometalúrgico (o EHM produz somente 6% de resíduo) mas é recuperável.

No que concerne ao crédito de carbono, a necessidade de produção de chumbo no Brasil é de 240 mil toneladas, ou seja, se for efetuada por EHM ter-se-ia direito a um bônus de 60 mil toneladas de dióxido de carbono.

O cálculo de bônus de carbono foi feito considerando-se que o consumo de óleo combustível para obtenção de uma tonelada de chumbo bruto é de 50kg e o consumo do mesmo óleo para refiná-lo é de 30 kg/tonelada de chumbo bruto, perfazendo um total de 80 kg de óleo combustível/tonelada de chumbo refinado. Este combustível tem 85% em carbono, sendo consumido então 80x0,85 = 68 kg de carbono por tonelada deste metal. A relação estequiométrica da reação de combustão diz que 12 kg de carbono produzem 44 kg de CO_2, assim a produção de CO_2 por tonelada de chumbo refinado produzido será de: (68x44)/12 = 249,3 kg de CO_2 por tonelada de chumbo refinado. A produção de chumbo no Brasil é de 240 mil

toneladas, ou seja, se for efetuada por EHM ter-se-ia direto a um bônus de dióxido de carbono de 0,2493x240000 = 60.000 toneladas de dióxido de carbono.

2.5- CONCLUSÕES

O esgotamento das fontes minerais além do apreço crescente dos conceitos de minérios urbanos indica que um conjunto de mudanças tecnológicas deve ocorrer inevitavelmente. As mudanças mais previsíveis são nos processos de empresas mineradoras, que já estão aumentando seus custos para conseguir se enquadrar nas necessidades de preservação ambiental e enxugar os seus custos para adequar seus processos à diminuição constante do conteúdo de metais nos minérios.

Diante disso, dois processos de recuperação de chumbo a partir de diferentes matérias primas ricas em chumbo foram desenvolvidos neste trabalho: processos de Fusão Alcalina e Eletrohidrometalúrgico. Ambos mostraram ser tecnicamente viáveis, com eficiência de recuperação de chumbo de 92% a 99% e 94%, respectivamente, sendo superior à do processo convencional (pirometalúrgico, de 80% a 90%). O chumbo obtido pelo processo eletrohidrometalúrgico é de altíssima pureza (99,99%) e atende as necessidades exigidas para fabricação das mais modernas baterias chumbo-ácido. O chumbo obtido do processo de fusão alcalina apresenta pureza de 99,74 % e deve ser submetido a uma operação de refino e purificação posterior, dependendo da aplicação, porém em menor grau que no obtido pelo processo convencional.

No processo de Fusão Alcalina, a produção de chumbo é acompanhada da geração de resíduos que contêm antimônio, cobre, estanho etc., os quais podem ser recuperados, ao contrário dos metais contidos nos resíduos gerados pelo processo convencional (pirometalúrgico) que se perdem nas escorias depositadas em caríssimos aterros ou sistemas especiais para substâncias contaminadas.

Ainda, no processo de fusão alcalina, além de não requerer modificações nas instalações do processo pirometalúrgico, a reversão de sais de sódio para soda cáustica e enxofre é de grande importância, pois viabiliza economicamente o processo. O processo de reversão de sais de sódio também pode ser adaptado para resolver outros problemas ecológicos como o do balanço de enxofre na produção mundial de cobre e o de recuperação de sais de sódio que hoje se perdem em

efluentes líquidos industriais. Isso deve motivar investimentos nessa área e intensificar interações entre universidades, centros de pesquisa e os setores produtivos.

No que concerne ao crédito de carbono, a substituição do processo pirometalúrgico, só no Brasil, pelo EHM traria um crédito de 60 mil toneladas de dióxido de carbono por ano. Entretanto, acredita-se que a implementação do mercado de crédito de carbono seja pouco provável, pelo menos no início, pois as empresas que teriam capital para comprar tais créditos preferirão empregar os recursos para melhorar as suas instalações e resolver as suas dificuldades ecológicas.

2.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRET, K.R. “The Isasmelt process”. *Erzmetall*, **46**, 23, 1993.

CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental da Secretaria do Meio Ambiente do Estado de São Paulo). www.cetesb.sp.gov.br. Sítio acessado em 2004.

CHACÓN-SANHUEZA, A. E., FONTANETTI, A.R. & BOCCHI, N. “Sistemas Innovadores de Producción de Plomo”. *Anais em Cd da VI International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry* - VI CTMI, Concepción, Chile, 2004.

CHACÒN-SANHUEZA, A. E., Projeto RHAE, Processo 552429-02-3, Bolsa de Fomento Tecnológico e Iniciação cientifica, 2002-2003

CONVENÇÃO DE BASILÉIA, promulgada pelo Governo Brasileiro através do Decreto N° 875 de 19 de julho de 1993.

FERRACIN, L.C., CHACÓN-SANHUEZA, A.E., DAVÓGLIO, R.A., ROCHA, L.O., CAFFEU, D.J., FONTANETTI, A.R., ROCHA-FILHO, R.C., BIAGGIO, S.R. & BOCCHI, N. “Lead Recovery from a Typical Brazilian Sludge of Exhausted Lead-Acid Batteries using an Electrometallurgical Process”. *Hydrometallurgy*, **65**, 137, 2002.

FERRACIN, L.C., CHACÓN-SANHUEZA, A.E., ROCHA, L.O., DAVÓGLIO, R.A., CAFFEU, D.J., FONTANETTI, A.R., ROCHA-FILHO, R.C., BIAGGIO, S.R. & BOCCHI, N. "Evaluation Of Different Leaching Solutions For Lead Recovery From Lead-Acid Batteries". Anais do *Southern Hemisphere Meeting on Minerals Technology and Brazilian Meeting on Minerals Processing and Extractive Metallurgy*, VI SHMMT/XVIII ENTMME, Rio de Janeiro, 2001, v. 2, p. 685-689.

LEAD DEVELOPMENT ASSOCIATION. www.ldaint.org. Sítio acessado em 2004.

MANEQUINI A.C. "Process for the Hydrometallurgical and Electrochemical Treatment of the Active Mass of Exhausted Lead Batteries, to obtain Electrolytic Lead and Elemental Sulphur". Patente americana n$^{o.}$ 5.630.931, 1997.

MARGULIS E. "Process for the Recovery of Lead from Spent Batteries", Patente americana n$^{o.}$ 5.827.347, 1998.

OLPER M., MACCAGNI, M. & COSSALI, S. "Process for Regenerating Sodium Sulphide from the Sodium Sulphate which forms in Treating Lead Paste from Exhausted Batteries". Patente americana n$^{o.}$ 5.879.830, 1999.

OLPER M., FRACCHIA, P. & COSSALI, S. "Process for Producing Electrolitic Lead and Elemental Sulfur from Galena", Patente americana n$^{o.}$ 5.039.337, 1991.

PHILLIPS, M.J. & LIM, S.S. "Secondary Lead Production in Malaysia". *J. Power Sources*, **73**, 11, 1998.

PRENGAMAN R.D. "Method of Alloying Calcium and Aluminum into Lead", Patente americana n$^{o.}$ 4.439.398, 1984.

RAMUS K. & HAWKINS, P. "Lead/Acid Recycling and the New Isasmelt Process". *J. Power Sources*, **42**, 299, 1993.

WANG S.J., OJEBUOBOH, F. & KING, M.G. "Fluoborate Treatment of Sludge from the Electrolytic Refining of Granulated Lead", *JOM – J. Minerals Metals & Mater. Soc.*, **55,** 24, 2003.

ZOPPI, G. & DI SOVICO, D. "Process for the Production of Alkali Metal Hydroxides and Elemental Sulfur from Sulfur-Containing Alkali-Metal Salts". Patente americana n$^{o.}$ 5.391.267, 1995.

CAPITULO 3

UTILIZAÇÃO DE ADITIVO PRECURSOR PARA PRODUÇÃO DE MASSAS ATIVAS

3.1- INTRODUÇÃO

A mudança nos conceitos de baterias pode fazer com que novos tipos de baterias chumbo-ácido ganhem apreciáveis fatias do mercado como, por exemplo, baterias que têm emissão reduzida de gases e partículas de chumbo. Na manufatura convencional de baterias normalmente utilizam-se placas mais grossas que as grades não propiciando a boa aderência da massa ativa sobre a superfície da grade. Isso leva à formação de gases que arrastam a solução de ácido sulfúrico para a atmosfera. Esta por sua vez arrasta pequenas partículas de chumbo, que desprendem da massa pouco aderida. A quantidade permitida máxima para particulados é de 0,1 $mg.m^{-3}$ de chumbo no ar nas CNTP, pelas normas NR-15 (Lei N° 6.514 de 1977), pelo que requerem-se instalações de alto custo para filtrar e lavar os gases.

As baterias alternativas são hoje projetadas para suprirem as deficiências mencionadas. Têm-se assim as baterias VRLA (Valve Regulated Lead-Acid Bateries), que são completamente seladas, mas mediante válvulas regulam a sua pressão interna onde o gás somente é liberado para a atmosfera caso atinja uma pressão limiar [BERNDT D. , 2006, NAKAYAMA Y. *et al,* 2004, STEVENSON M. W. *et al,* 2004, WAGNER R. *et al,* 1995, PAVLOC D., 2004]. A geração de gases nos eletrodos não é suprimida completamente. Um dos gases, o gerado na placa positiva (O_2), difunde através do eletrólito imobilizado num separador de gel ou fibra de sílica, e é re-convertido à água no eletrodo negativo. Tem-se também as baterias bipolares, em que suas placas contem os dois pólos, uma em cada face. Apresentam a vantagem da sua voltagem depender do número de placas bipolares usadas na sua construção e não do número de vasos como as tradicionais, apresentando maior densidade energética. [RIPPEL W., 1981, ELLIS K. et al., 2006].

Independente do tipo de baterias, melhorar a seletividade para as reações de interesse nos eletrodos e aumentar o tempo de vida (ciclos de carga e descarga ou “reversibilidade”) são essenciais para que continuem competitivas.

Neste trabalho estudou-se a influência do aditivo à base de sulfato tetrabásico de chumbo, $4PbO.PbSO_4$ (4BS), na massa ativa para aumentar o rendimento elétrico e longevidade das baterias chumbo-ácido.

3.1.1- MORFOLOGIA DE MASSAS ATIVAS

Se por um lado a alta temperatura de operação (>25°C) favorece a reação de gaseificação na placa positiva, provocando o arraste do eletrólito além de diminuir a sua capacidade elétrica em conseqüência do desprendimento da massa ativa, por outro lado a descarga da placa negativa a baixa temperatura causa o fechamento dos poros, comprometendo a cinética da reação (difusão) [BODEN D. P., 2004 , WOOLF G., 2004, SAITO K. et al, 2003, ZGURIS G. C., 2004]. Para solucionar tais dificuldades, aditivos de fibra de vidro e de sulfato tetra-básico de chumbo são utilizados na pasta positiva, bem como aditivos específicos que controlam a distribuição e tamanho dos poros têm sido usados na pasta negativa. A utilização desses aditivos tem melhorado a capacidade elétrica a baixa temperatura (capacidade de descarga em -10°C a -18°C) e a de descarga a temperatura de 25°C. Ainda assim, a vida útil da bateria é limitada pela placa positiva.

a) Aditivo de fibra de vidro.

As fibras de vidro curtas, de 3 denier (1 denier é o peso em gramas de 9.000 metros de fibra) e 3 mm de comprimento, são adicionadas na ordem de 1% na pasta ativa positiva. Estas proporcionam maior umidade e aceleram o processo de oxidação dos óxidos de chumbo formando poros menores e de maior resistência mecânica. O impacto na vida da bateria é grande aumentando em cerca de 50% [MCNALLY T. *et al,* 2002, FERREIRA A., 2002, MANDERS J. E., 1998, FERREIRA A., 2004, LARUELLE S. *et al,* 1999].

b) Aditivo de sulfato tetra-básico de chumbo (4BS).

No processo de cura das massas ativas, que é a etapa de espera após a empastação das massas nas grades durante o qual as reações dos componentes se completam e entram em equilíbrio, a composição da massa curada varia dependendo do tempo e da temperatura à que foram submetidas. Essas variáveis favorecem a formação do sulfato tri-básico de chumbo, $3PbO.PbSO_4.H_2O$, (3BS) ou sulfato tetra-básico de chumbo, $4PbO.PbSO_4$, (4BS). Curas em baixas temperaturas favorecem a formação de 3BS que se estruturam em forma de pequenos cristais de comprimento de no máximo 3μm. O óxido é praticamente de α-PbO (estrutura tetragonal) que, ao ser ativado no processo de formação das baterias, se transforma em β-PbO_2 (também tetragonal) que oferece maior rendimento para baterias automotivas que requerem maior densidade de corrente em curto espaço de tempo [baterias de arranque ou baterias LSI (*Lighting,Starting and Ignition)*]. Por exemplo, uma bateria de caminhão que precisa de 1000 ampères por 30 segundos requer uma massa rica em 3BS. A descarga completa, porém ocasiona uma variação de volume considerável que ocasiona sobremaneira o desprendimento da massa ativa. A morfologia 4BS, com tamanhos de diâmetro de 4 a 12 μm e comprimento de 80 a 150 μm, é mais indicado para a utilização em baterias estacionárias e em veículos de tração que requerem baixa densidade de corrente, mas contínua, por longo espaço de tempo. Massa ativa rica em 4BS é obtida quando a cura é feita em temperaturas acima de 60°C. O óxido, basicamente constituído de β-PbO de estrutura ortorrômbica, transforma-se em α-PbO_2 também ortorrômbica durante a ativação (processo de formação das baterias) que se acredita ser o responsável pela resistência mecânica da placa. Esta garante maior tempo de vida cíclica à bateria.

A obtenção especial da massa rica em 4BS com dimensão equivalente à de um 3BS é de grande interesse, mas, é possível se utilizar aditivos (na ordem de 0,5 a 3,0% nas pastas positivas) de 4BS de tamanho nanômetrico. O aditivo induz a formação de grãos de sulfato tetrabásico de chumbo com tamanho entre 3 e 5 μm na massa ativa positiva pela nucleação dispersa. Melhora a aderência da massa à grade e a porosidade [EMPRESA PENOX S. A., 2004] proporcionando maior rendimento elétrico e tempo de vida às baterias. A boa aderência proporciona

também seletividade às reações de interesse reduzindo a emissão de gases, solução de ácido sulfúrico e partículas de chumbo. Embora tenham notado maior longevidade e resistência mecânica do 4BS, as indústrias de bateria levaram cerca de cem anos até formar a idéia do seu benefício como aditivo na massa. As dificuldades residiam na produção de 4BS de tamanho pequeno (3 - 5μm).

O grupo Penox é considerado um dos maiores produtores mundiais de óxidos de chumbo com plantas em Rieux (França), Cologne (Alemanha), Ohrdruf (Alemanha), La Spezia (Itália), Barcelona (Espanha), Monterrey (México) e mais recentemente em Rio Claro (SP, Brasil). Este grupo, simultaneamente com o Grupo Hammond dos EUA, desenvolveu o aditivo para massas ativas positivas, denominado "TBLS+". O produto americano tem o nome comercial de "Surecure". Esse aditivo consiste de sulfato tetrabásico de chumbo micronizado que quando utilizado corretamente proporciona as seguintes vantagens:

- Reduz o tempo total de cura das placas;
- Consome menos energia na formação das baterias;
- Melhora o desempenho das baterias;
- Diminui a perda de capacidade durante a ciclagem.

A diminuição da perda de capacidade durante a ciclagem se deve à maior aderência da massa ativa à grade. A distribuição de poros também é melhorada.

Durante a visita à empresa Penox, na unidade de Cologne (Alemanha) em junho de 2005, discutiu-se os conceitos e benefícios do aditivo precursor de 4BS [EMPRESA PENOX S. A., 2004]. As informações que mais contribuíram para a presente pesquisa foram:

a) Na produção de placas utilizando as grades de liga chumbo-cálcio é fundamental que se realize a cura das grades antes da empastação. As condições ideais para a cura são: manter a grade sob atmosfera de vapor a 80 ºC durante 12 horas e secar para eliminar o vapor de água na mesma temperatura ao ar por mais 12 horas. Isto provoca a oxidação superficial da grade facilitando a aderência da massa à grade durante a cura da placa;

b) As indústrias brasileiras de bateria, assim como as maiorias no mundo (não usam o aditivo precursor de 4BS) privilegiam a formação de sulfato tribásico de chumbo, $3PbO.PbSO_4.xH_2O$ (3BS), nas massas ativas positivas devido à dificuldade de obter e controlar o tamanho do 4BS ($4PbO.PbSO_4$). Na ausência de aditivo, este último se

forma somente quando a massa ativa é curada num tempo relativamente longo em altas temperaturas, maiores que 60 ºC, tornando-se estável somente quando atinge tamanhos relativamente grandes (maior que 60 µm). A utilização do aditivo à base de 4BS micronizado promove um grande número de sítios de nucleação na massa, o qual permite controlar o tamanho e forma dos grãos.

As recomendações da Penox são:

- para baterias automotivas: utilizar de 1 a 1,5% de TBLS+, obtendo tamanhos de grãos de 5 a 8 µm;

- para baterias VRLA (baterias secas que regulam a pressão interna mediante válvulas): utilizar de 2 a 3 % de TBLS+, obtendo tamanhos de grãos de 3 a 5 µm, e;

- para baterias aplicadas em ciclagem com descargas profundas, utilizar 0,5% de TBLS+ obtendo tamanhos de grão de 10 a 15 µm. Informa também que quanto mais ácido utilizar na produção das massas ativas positivas maior será o tamanho dos grãos, sugerindo as seguintes quantidades de solução de ácido sulfúrico com densidade 1,4 $g.mL^{-1}$:

- Para baterias automotivas: de 8 a 9 L / 100 kg de óxido de chumbo;
- Para baterias VRLA: de 7 a 8 L / 100 kg de óxido de chumbo, e;
- Para baterias usadas em ciclagem profunda (utilização de mais de 80% do material ativo em cada descarga): 6,5 L / 100 kg deste óxido.

A diminuição da quantidade de ácido e o aumento da quantidade de óxido limitam o crescimento dos grãos, o que aumenta a porosidade e melhora os rendimentos elétricos.

Quanto à cura das placas com este aditivo, sugere um tratamento de 2 a 4h com vapor a 90ºC e secagem à mesma temperatura por 12h.

Quanto à formação de baterias com este aditivo, embora a capacidade inicial seja em torno de 90 a 95 % da capacidade máxima, esta aumenta com o número de ciclos e atinge um máximo entre 10 a 15 ciclos (informação fornecida pela Penox e comprovada em produção industrial cujos resultados serão mostrados na presente tese). O número de ciclos possíveis é bem maior que o das baterias convencionais, que dura de 18 a 24 meses, enquanto que com aditivo é de 40 a 48 meses, sendo que as últimas sustentam uma capacidade próxima a 100% até nos últimos ciclos. A capacidade elétrica numa bateria convencional é melhor quando a formação é feita em duas etapas, onde a carga é realizada inicialmente em uma solução de ácido

sulfúrico de densidade 1,06 $g.mL^{-1}$ até que a densidade atinja 1,23 $g.mL^{-1}$ (o aumento na concentração deve-se à eletrólise da água e ativação do sulfato de chumbo das placas). Na segunda etapa, a solução é trocada por uma de densidade de 1,30 $g.mL^{-1}$ e a carga é realizada até a densidade atingir um valor próximo de 1,26 $g.mL^{-1}$. O perfil da curva de capacidade em função dos ciclos se assemelha ao das baterias com aditivos, porém a vida útil foi inferior a 24 meses. Assim, a formação tem sido feita em uma etapa usando apenas uma solução de densidade 1,2 $g.mL^{-1}$ devido à praticidade e custo.

Com base nessas informações, no presente trabalho testou-se a influência do aditivo 4BS comercial no desempenho da bateria (tempo de vida e capacidade elétrica) e desenvolveu-se um método próprio para a obtenção desse aditivo. No que concerne à adição do "TBLS+" e "Surecure" na massa ativa, seguiu-se às recomendações das indústrias fornecedoras de aditivos. Na seção seguinte, encontram-se os fundamentos que foram necessários no desenvolvimento do método de preparação do aditivo.

3.2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

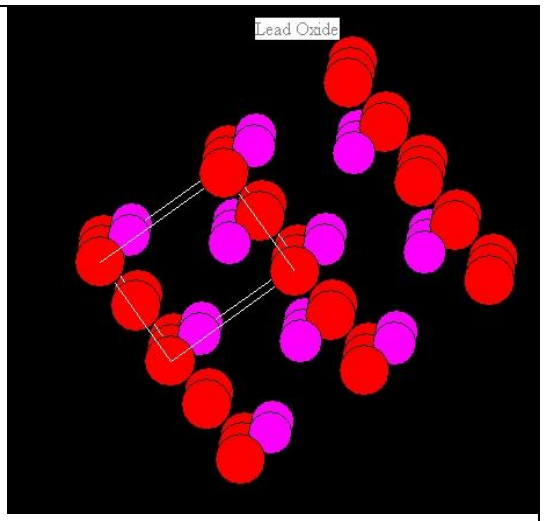
O óxido de chumbo utilizado nas baterias é produzido principalmente em moinho de bola da Shimadzu, desenvolvido no Japão em 1924, que consiste de um tubo cilíndrico em aço com frisos na parede interna ao longo do comprimento e rotação no eixo horizontal. Possui duas aberturas, uma na face frontal e a outra na face traseira posterior sendo que, pela abertura frontal são alimentados cilindros pequenos de chumbo de aproximadamente 50g, podendo as peças de chumbo estar também na forma de bola, lingote, tarugo etc. Ao girar o cilindro de aço as peças de chumbo experimentam atritos entre elas que atuam como agentes de moagem, pulverizando as camadas superficiais oxidadas e deixando o chumbo metálico descoberto. Esse chumbo metálico oxida-se em contato com o ar, liberando calor ($983 J.Kg^{-1}$), mantendo desse modo, uma temperatura adequada para a oxidação e pulverização.

Através do cilindro de aço, circula-se um fluxo de ar que é regulável para retirar, do processo, o PbO com o diâmetro de interesse. As partículas são

arrastadas até o ciclone, localizado na parte traseira posterior, que com o auxílio de um coletor de pó limita o tamanho das partículas. O moinho pode ainda possuir um sistema que borrifa gotículas de água no seu interior, visto que a umidade exerce um efeito catalítico ao processo de oxidação.

O pó obtido por esse método é uma mistura de PbO e partículas de chumbo metálico. Normalmente contêm em torno de 25 a 30% em chumbo livre e de 70 a 75% de óxido na sua forma estrutural mais estável, a tetragonal α-PbO, onde na análise por difratometria de Raios X apresenta um pico máximo no ângulo (2θ) = 28,68° (ICSD #62841) e tem uma densidade picnométrica de 9,37 g/mL. A distribuição de tamanho das partículas depende das condições em que se realiza a moagem (temperatura no moinho, temperatura e umidade do ar, tamanho ou velocidade de rotação das bolas ou lingotes, fluxo de ar no moinho etc). A formação de sulfato tetrabásico a partir deste composto é extremamente lenta e dificultosa.

Neste trabalho, notou-se que o α-PbO deve ser transformado na forma estrutural ortorrômbica (β-PbO), para então sintetizar o 4BS. Na análise por difratometria de Raios X o β-PbO apresenta um pico máximo no ângulo (2θ) = 29,68° (ICSD #15402) e tem uma densidade picnomêtrica de 9,63 g/mL. A diferença da estrutura cristalográfica pode ser vista na Figura 3.1.

Alfa-PbO **PDF :** 85-1289 **Nome:** alpha-óxido de chumbo **Sistema:** tetragonal; **Grupo espacial:** P4/nmm (no. 129) **Z:** 2 **a:** 3.9744; **c:** 5.0220 **Densidade(Dm):**9.300 **Densidade(Dx):** 9.342 **ICSD** #62841; PbO estruturado	

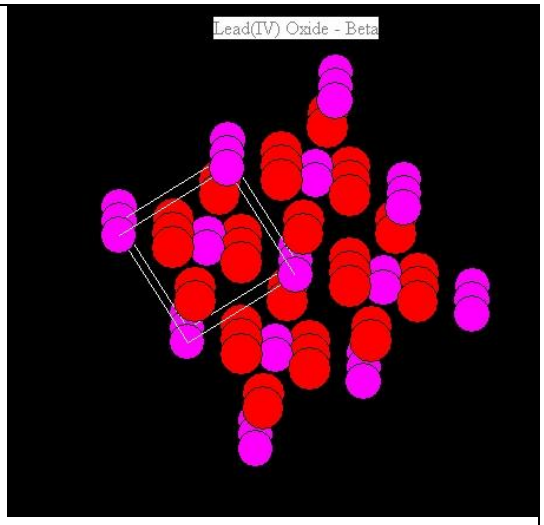
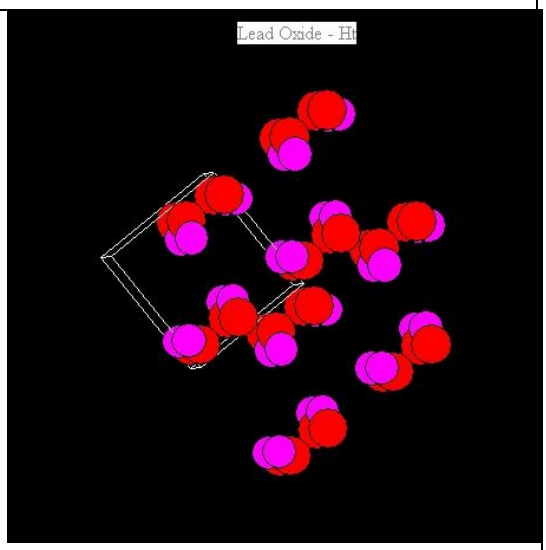
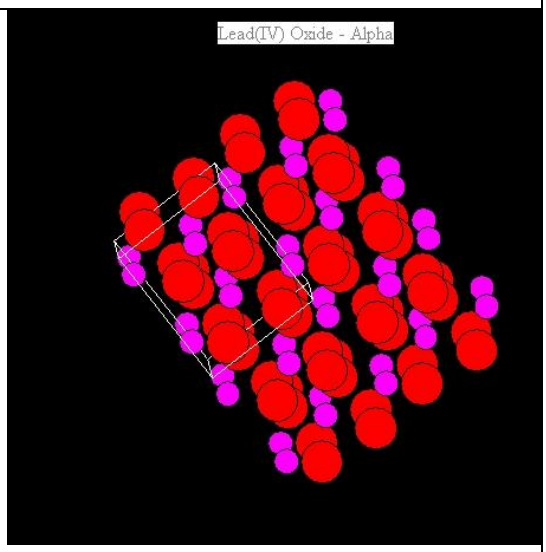
Beta-PbO_2 **PDF :** 76-564 **Nome:** beta-Dióxido de chumbo **Sistema:** tetragonal **Grupo espacial:** P42/mnm (no. 136) **Z:** 2 **a:** 4.96100; **c:** 3.38500 **Densidade(Dm):**9.580 **Densidade (Dx):**9.533 **ICSD** #56002; PbO_2 estruturado	
Beta-PbO **PDF:** 77-1971 **Nome:** Óxido de chumbo Massicot **Sistema:** ortorrômbico; **Grupo espacial:** Pbcm (no. 57) **Z:** 4 **a:** 5.89310; **b:**5.49040; **c:** 4.75280 **Densidade(Dx):**9.638. **ICSD** #15402; PbO estruturado	
Alfa-PbO_2 **PDF :** 72-2102 **Nome:** alpha-dióxido de chumbo **Sistema:** ortorrômbico **Grupo espacial:** Pbcn (no. 60) **Z:** 4 **a:** 4.93800;**b:** 5.93900; **c:** 5.48600 **Densidade(Dx):**9.873. **ICSD** #20362; PbO_2 estruturado	

Figura 3.1: Comparação das estruturas cristalográficas de óxidos de chumbo (O α-PbO tem o mesmo sistema cristalino do β-PbO_2 e o β-PbO, que o sistema cristalino do α-PbO_2)

Cabe esclarecer que o α-PbO é o principal componente do $3PbO.PbSO_4.xH_2O$ (3BS), e β-PbO do 4BS ($4PbO.PbSO_4$), que ao serem ativados no processo de formação das baterias transformam-se preferencialmente em β-PbO_2 (tetragonal) e α-PbO_2 (ortorrômbico), respectivamente, e são interessantes para baterias de arranque (β-PbO_2) e estacionárias (α-PbO_2). O α-PbO é do mesmo sistema cristalino que β-PbO_2 e o β-PbO, do mesmo sistema que o (α-PbO_2). O α-PbO e o β-PbO_2 (tetragonais) são menos densos o que deve facilitar a saída do oxigênio do β-PbO_2 durante a descarga. Isso proporciona maior velocidade de reação. Há uma semelhança entre as camadas de oxigênio (representados em vermelho) no α-PbO e β-PbO2 onde estão dispostos em série de 3-3-2-3-2 átomos enquanto que no β-PbO e α-PbO2 estão dispostos em 2-2-2-2-2 e 4-4-4-4-4 átomos, respectivamente. No caso de α-PbO, é como se faltasse uma fila de oxigênios entre as camadas. Dessa forma, o processo de inserção e saída de oxigênio é mais simples, pois a estrutura não se altera significativamente. No caso do β-PbO e α-PbO_2 (ortorrômbicos), a estrutura é mais compacta e o processo é mais lento.

As condições necessárias para a transformação polimórfica de óxido de chumbo tetragonal [α-PbO (vermelha)] para a sua forma estrutural ortorrômbica [β-PbO (amarela)], pode ser deduzida pelo diagrama de fases mostrada na Figura 3.2.

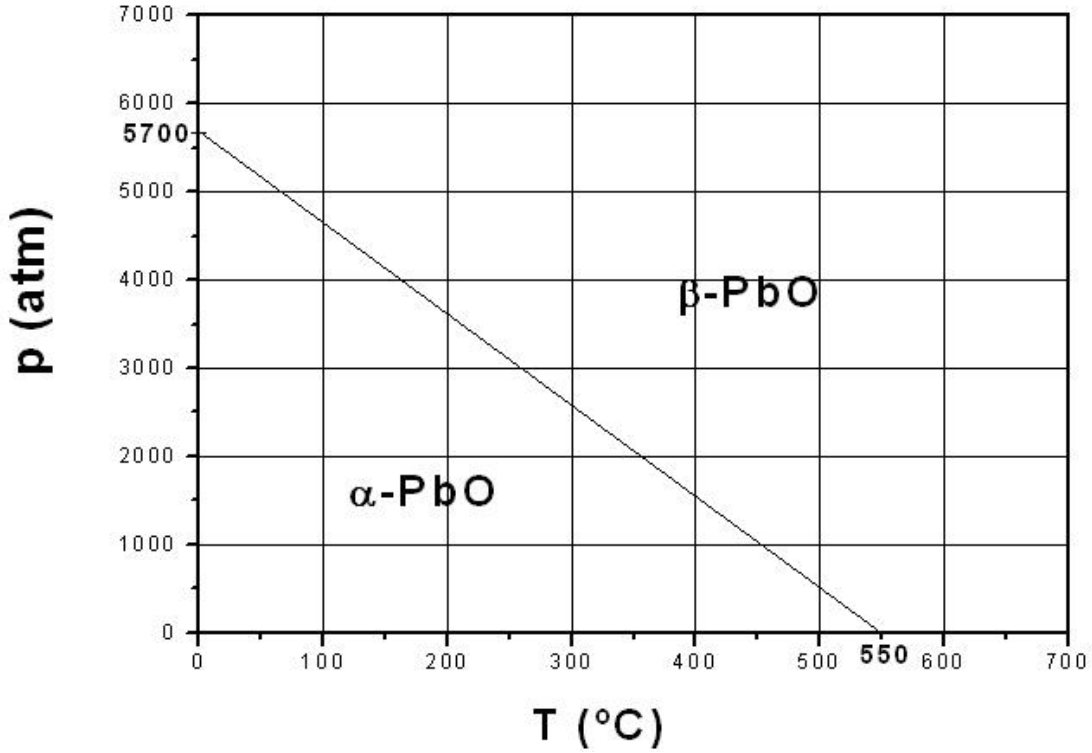


Figura 3.2: Diagrama de fase do PbO [MARX R. - 2000].

Como já foi mencionado, o desempenho, capacidade elétrica e tempo de vida útil de uma bateria chumbo-ácido dependem fundamentalmente da estrutura e morfologia da placa positiva (massa ativa), que consiste de uma mistura de óxido de chumbo, solução de ácido sulfúrico, água e alguns poucos aditivos. Estes componentes são misturados num equipamento que consiste de um reator cilíndrico de 1 m de diâmetro e 60 cm de altura cuja capacidade é de preparar 1000 kg de massa ativa através da homogeneização com um sistema de hélice de 3 pás dimensionada de forma que alcance todo o reator. O misturador é especialmente desenhado para realizar uma perfeita operação, de tal maneira a conseguir uma densidade que oferecerá uma ótima micro-porosidade e aderência da massa à grade.

A densidade da placa é função do tempo de reação, temperatura, quantidade de cada um dos componentes e propriedades dos sulfatos de chumbo formados. A indústria de baterias privilegia a formação de sulfato tribásico nestas massas ativas, devido à dificuldade de produzir e controlar o tamanho do sulfato tetrabásico. Este último é produzido em altas temperaturas no reator (local onde é iniciada a cura), maior que 60ºC, tornando-se estável somente quando atingem tamanhos de grão maiores que 60 µm. Entretanto, ótimos resultados foram obtidos quando 4BS de tamanho pequeno formulavam a massa ativa positiva o que foi possível com a utilização de um aditivo precursor de 4BS de tamanho pequeno. Sua adição proporcionou maior aderência da massa à grade e maior coesão da massa ativa impedindo o seu desagregamento e arraste pelos gases.

3.3- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.3.1- UTILIZAÇÃO DE UM ADITIVO PRECURSOR DE 4BS

Inicialmente, o aditivo de sulfato tetrabásico de chumbo, TBLS+, da empresa PENOX, foi misturado nas massas ativas positivas das baterias obedecendo-se as seguintes proporções em cada um dos seguintes testes:

Teste A

A proporção utilizada foi de 8,2 L de solução de ácido sulfúrico de densidade 1,4 g / mL para cada 100 kg de óxido de chumbo. Neste teste, a massa ativa positiva não continha aditivo, sendo preparado, então, seguindo-se o procedimento das baterias convencionais para servir de referência;

Teste B

A proporção utilizada foi de: 1,0 % de aditivo TBLS+ em 8,2 L de solução de ácido sulfúrico de densidade 1,4 g / mL para cada 100 kg de óxido de chumbo;

Teste C

A proporção utilizada foi: 1,0 % de aditivo TBLS+ em 6,0 L de solução de ácido sulfúrico de densidade 1,4 g / mL para cada 100 kg de óxido de chumbo.

No teste C, foi escolhida a proporção de 6,0L/100kg de óxido, por recomendação da empresa Penox, que pela sua experiência elegeu como a melhor proporção.

As massas ativas foram preparadas em equipamentos industriais utilizados na linha de produção de diversas formulações para placas de bateria (equipamento que consistiu de um reator cilíndrico de 1 metro de diâmetro e 60 centímetros de altura com capacidade de preparar 1000 kg de massa ativa e um sistema de hélice de 3 pás para homogeneização). A mistura de óxido de chumbo utilizada continha 70 – 75 % de óxido e 25 - 30 % de chumbo livre, obtida no moinho Shimadzu, sendo que nele ainda foram adicionadas fibras, além da solução de ácido sulfúrico, água e o aditivo TBLS+. O primeiro ensaio consistiu do acompanhamento das transformações que ocorrem nas massas ativas (cura), processo no qual ocorre uma série de reações que incluem a oxidação de chumbo, eliminação de água e a ligação da massa à grade. A cura foi efetuada a temperatura inicial de 60ºC e 100% de umidade. Em algumas horas, as reações basicamente se completam restando somente eliminar a água. A eliminação de água requer um cuidadoso acompanhamento e um tempo maior para formar a macro e micro-porosidade, assegurando também uma leve oxidação da grade para favorecer a adesão da massa a este componente. Acompanhou-se a cura mediante as técnicas de difratometria de Raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das

massas, a cada 2hs. Utilizou-se para tanto um difratômetro de Raios X (DRX) da marca Rigaku, modelo D/MAX – 2100/PC, com fonte de radiação K_α do cobre (1,5405A) gerada com aceleração a potencial de 40kV e uma corrente de 20 mA, munidos com filtro de Ni para radiação K_β e goniômetro vertical theta-theta ULTIMA. As medidas foram realizadas com uma velocidade de 2 graus.min^{-1}, sendo os difratogramas uma média de três varreduras. As micrografias para o estudo da morfologia das massas ativas foram obtidas num microscópio eletrônico de varredura da marca Leika, modelo Stereoscan 440, do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais – UFSCar, São Carlos-SP.

Após estabelecer as condições adequadas para a cura, cada uma das massas ativas foram novamente preparadas para então serem empastadas sobre as grades, curadas segundo as condições estabelecidas, secas e montadas na forma de baterias com capacidade de 150Ah, normalmente utilizadas em caminhões (para arranque). Antes da empastação as grades foram preparadas provocando-se a oxidação superficial por cura a 90 °C em câmara úmida e em seguida, empastadas em máquina industrial até atingir uma espessura maior que a da grade. Respeitado o tempo de cura de 72 h a 60°C, no teste A, e de 36 h, nos testes B e C, após a liberação das placas, baterias com capacidade de 150Ah foram montadas utilizando-se na placa negativa massa convencional. Os testes laboratoriais de ciclagem foram realizados por equipamento automático da empresa: A e C Automação e Controle Consultoria e Projetos Ltda, que consistiu de ciclos de carga e descarga até que as baterias não aceitassem mais a recarga. Esse ensaio foi realizado seguindo-se a metodologia que consta da norma “SAE J240” com temperatura alterada para 65°C (por deficiência do sistema utilizado). Assim, as baterias foram colocadas em um banho termostático a 65°C e submetidas aos ciclos consecutivos de carga e descarga conforme descrito a seguir.

Cada ciclo corresponde a 430 mini-ciclos, que equivale a 100 horas de carga, 100 horas de descarga acrescido de 60 horas de pausa. Cada mini-ciclo é composto por sua vez de:

1ª etapa: Carga a 25 A limitado a 14,40 Volts por um período de 10 minutos.

2ª etapa: Descarga de 25 A por um período de 4 minutos em que a voltagem reduz a 10,5V.

3ª etapa: Repete-se 1ª e 2ª etapa 100 vezes, quando são recarregados 120% do Ah descarregados.

4ª etapa: 60 horas de pausa

5ª etapa: Retira-se a bateria do banho e efetua-se uma descarga CCA ("cold cranking ampère"), neste caso a 950 ampères, a –18°C onde 30 segundos de descarga com essa corrente equivalem a 100% de eficiência (Referência do teste: SAE J 537).

Os procedimentos de ciclagem, independente dos valores obtidos, foram efetuados até o momento em que as baterias não permitiam mais a passagem de corrente, pois o objetivo é degradar totalmente as placas para verificar qual bateria resistirá mais aos efeitos de carga e descarga. Em todos os testes, as baterias foram completadas com o água após cada ciclo para assegurar que esse fator não determinasse a vida útil das baterias.

3.3.2- DESENVOLVIMENTO DE UM ADITIVO PRECURSOR DE 4BS

Na presente pesquisa desenvolveu-se também um método original de obtenção de aditivo de 4BS com tamanho nanômetrico, que servirá como precursor de sulfato tetrabásico nas massas ativas. Isso contribuirá na obtenção de um produto nacional para melhorar da capacidade elétrica e tempo de vida útil de uma bateria chumbo-ácido.

Inicialmente, o óxido de chumbo produzido industrialmente com moinho de bola é submetido à tratamento térmico (3h a 600ºC), em um forno tipo mufla microprocessado da Quimis, modelo q - 318m35t, para a transformação do α-PbO em β-PbO.

Em seguida, quantidades estequiométricas de ácido sulfúrico e óxido de chumbo, na proporção 1 mol de sulfato para 1 mol de óxido, são misturadas e mantidas sob refluxo e agitação. Dispensa-se especial atenção para a agitação, pois determina o tamanho das partículas do produto final. Nesta mistura, o restante do β-PbO (suficiente para completar 4 moles de óxido por mol de sulfato) é adicionado e o conjunto é mantido sob refluxo por mais 2 h. O sistema usado está apresentado na Figura 3.3. O produto é filtrado, secado por seis horas a 200°C e moído em moinho de bolas, moinho reativo Spex 8000 mixer/mill [Reactive Comminution Process –

2005]. O material obtido foi então caracterizado quanto à distribuição do tamanho de partículas num equipamento Sedigraf, marca: Micromericts-USA, modelo 5000ET (utiliza técnica baseada na lei de Stook) e num da marca Fritsch, modelo Analysette 22 Nanotec. A morfologia foi analisada por microscopia eletrônica de varredura e estrutura, por difratometria de raios x, cujos resultados estão na Seção 3.4. A difração foi realizada nas mesmas condições que as da massa ativa.

Figura 3.3: Sistema de refluxo utilizado na preparação do aditivo 4BS.

3.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1- UTILIZAÇÃO DE UM ADITIVO PRECURSOR DE 4BS

3.4.1.1- PREPARAÇÃO DA MASSA ATIVA

As alterações ocorridas na massa ativa, a serem usados nos Testes A, B e C, com respeito ao tempo de cura foram acompanhados por difratometria de Raios X e Microscopia eletrônica de varredura, para estudar as transformações neste processo.

No difratograma de Raios X da massa ativa do Teste A (sem aditivo), ver Figura 3.4, observa-se que o componente principal obtido é o 3BS (picos em ângulo 2θ igual a 15,3° e 27,3°), misturado com óxido de chumbo tetragonal (pico em 2θ igual a 28,6°), desde o tempo 0 h até a cura total. Após as 06 h há uma diminuição da cristalinidade, evidenciada pela diminuição da intensidade dos picos e aumento na largura. As micrografias destas amostras corroboram com os resultados do DRX (ver Figura 3.5) na qual se observa a formação de aglomerados após 72h de cura, tempo necessário para a cura completa da massa ativa (considerara-se a cura completa quando as reações na massa alcançam o seu estado de equilíbrio, ou seja, alta oxidação e pouca umidade). A Figura 3.6 mostra, em detalhe, o difratograma da massa após a cura por 72 horas identificando os picos referentes a cada um dos componentes da massa.

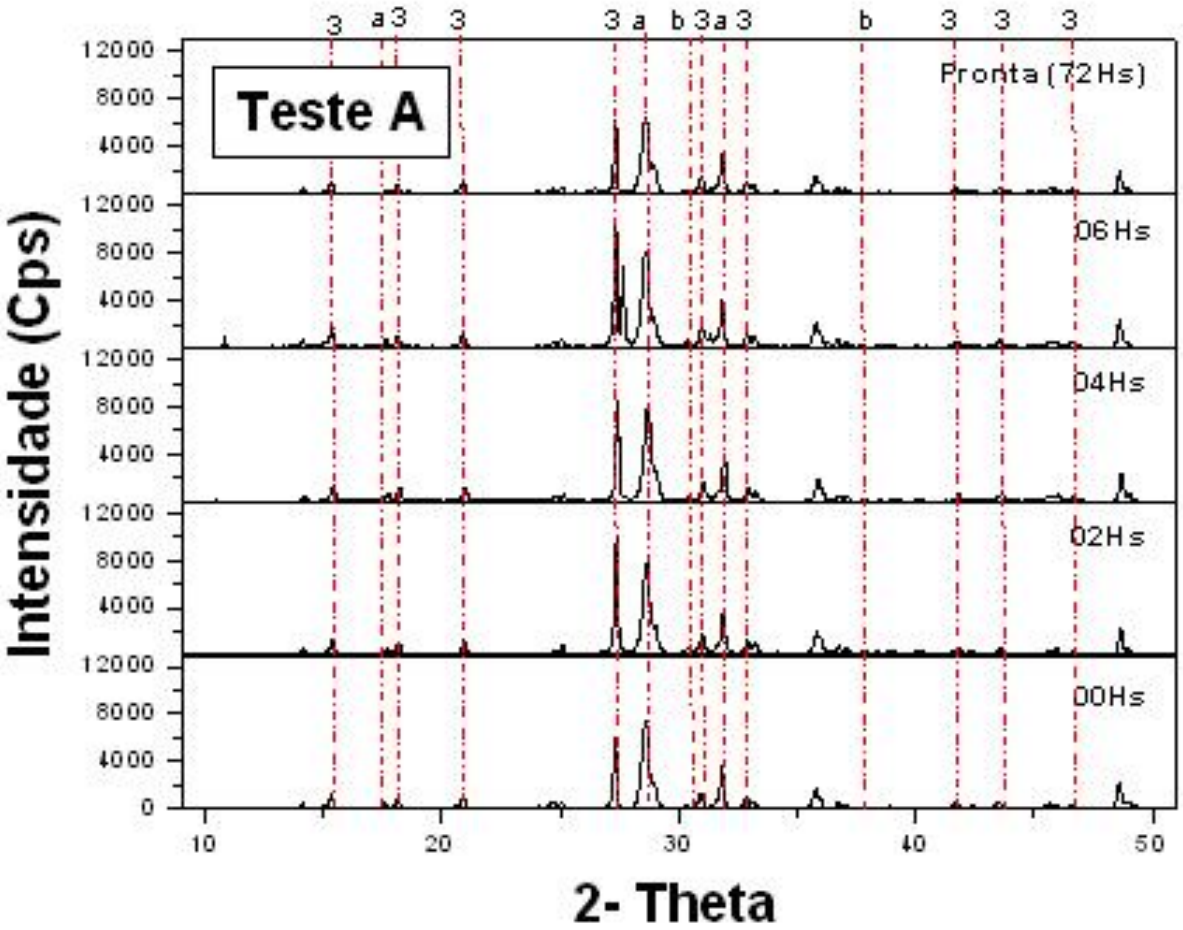


Figura 3.4: Difratograma de Raios X da massa ativa sem aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste A).

Identificação de fases: 3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
a = α-PbO (PDF: 85-1289), b = β-PbO (PDF: 77-1971)

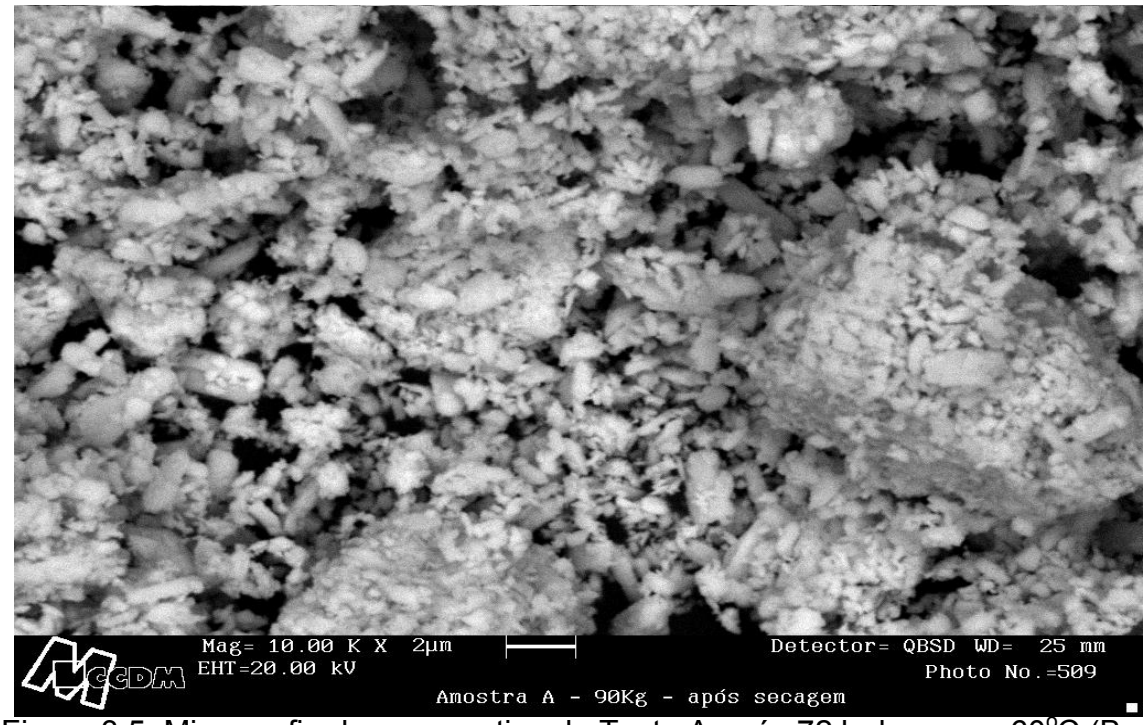


Figura 3.5: Micrografia da massa ativa do Teste A após 72 h de cura a 60°C (Barra: 2µm).

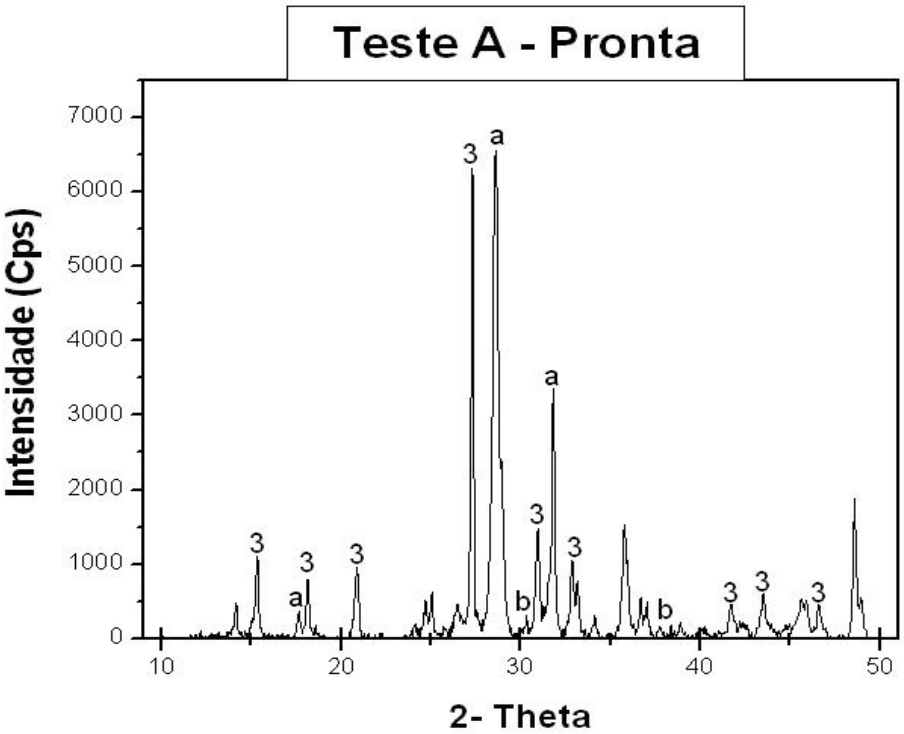


Figura 3.6: Difratograma de Raios X da massa ativa sem aditivo após 72 h de cura a 60°C (Teste A).

Identificação de fases: 3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
a = α-PbO (PDF: 85-1289)
b = β-PbO (PDF: 77-1971)

No Teste B, ver Figura 3.7, a amostra da massa ativa no tempo 0 h é composta por uma fração importante, fração maior, de 3BS que desaparece após 2h de cura. O componente principal formado no final da cura é o 4BS (picos em 2θ igual 10,8° e 27,7°) misturado com menor quantidade de óxido de chumbo tetragonal (pico em 2θ igual a 28,6°)(ver Figura 3.8). Pode-se observar também que o produto final contém uma pequena porção de 3BS. O tempo necessário para a cura foi cerca de 36h. A análise por MEV desta amostra apresenta empacotados de tamanho de 10μm que corrobora com as deduções das análises por difratometria de Raios X (Ver Figura 3.9).

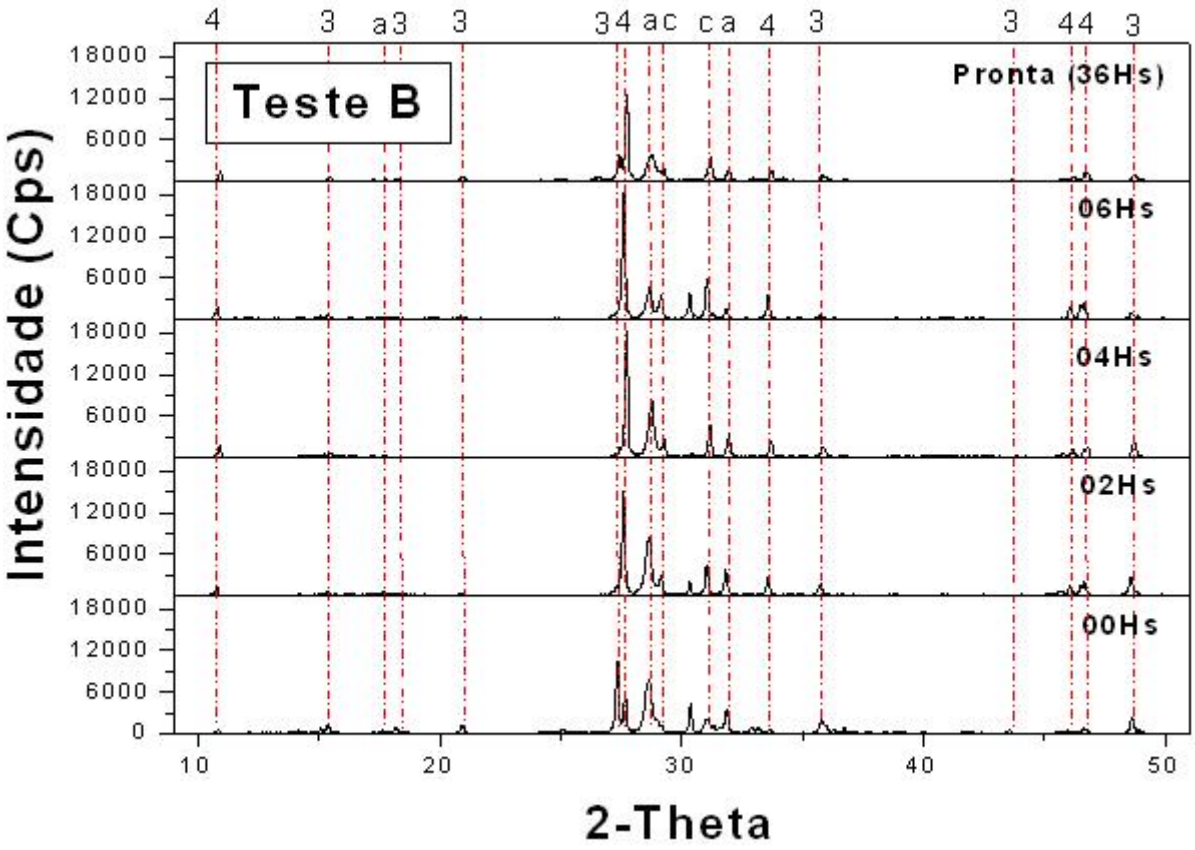


Figura 3.7: Difratograma de Raios X da massa ativa com aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste B).

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)
a = α-PbO (PDF: 85-1289)

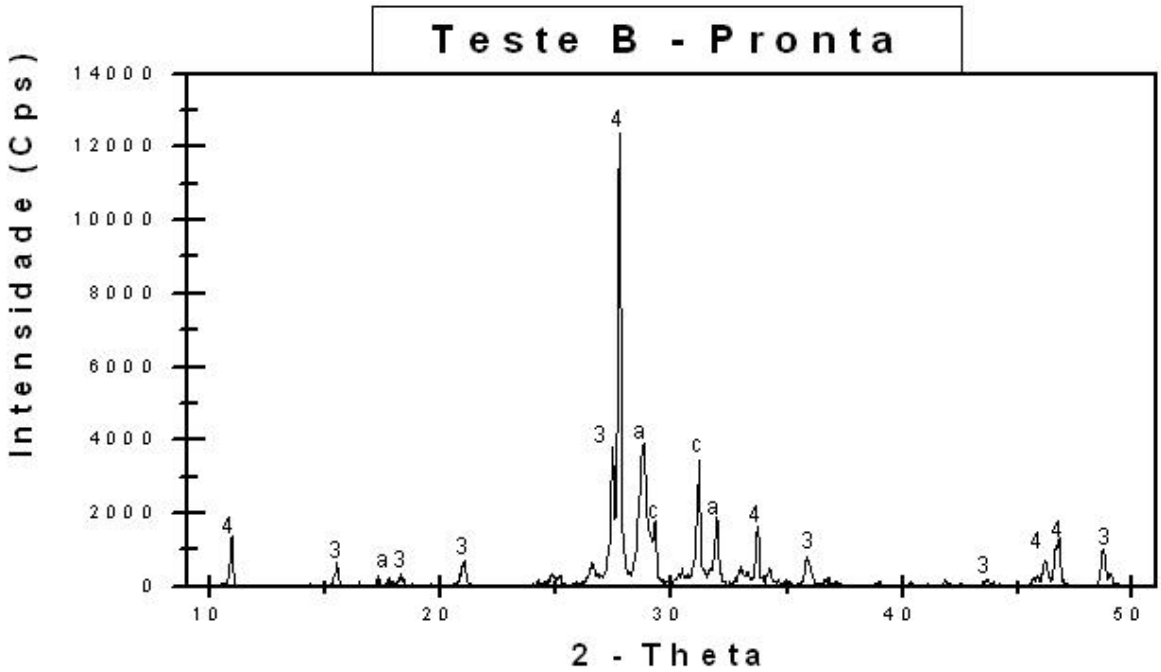


Figura 3.8: Difratograma de Raios X da massa ativa com 1% de aditivo após 36 h de cura a 60°C (Teste B).

Identificação de fases: 3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)
a = α-PbO (PDF: 85-1289)
c = oxido compreensado β-PbO

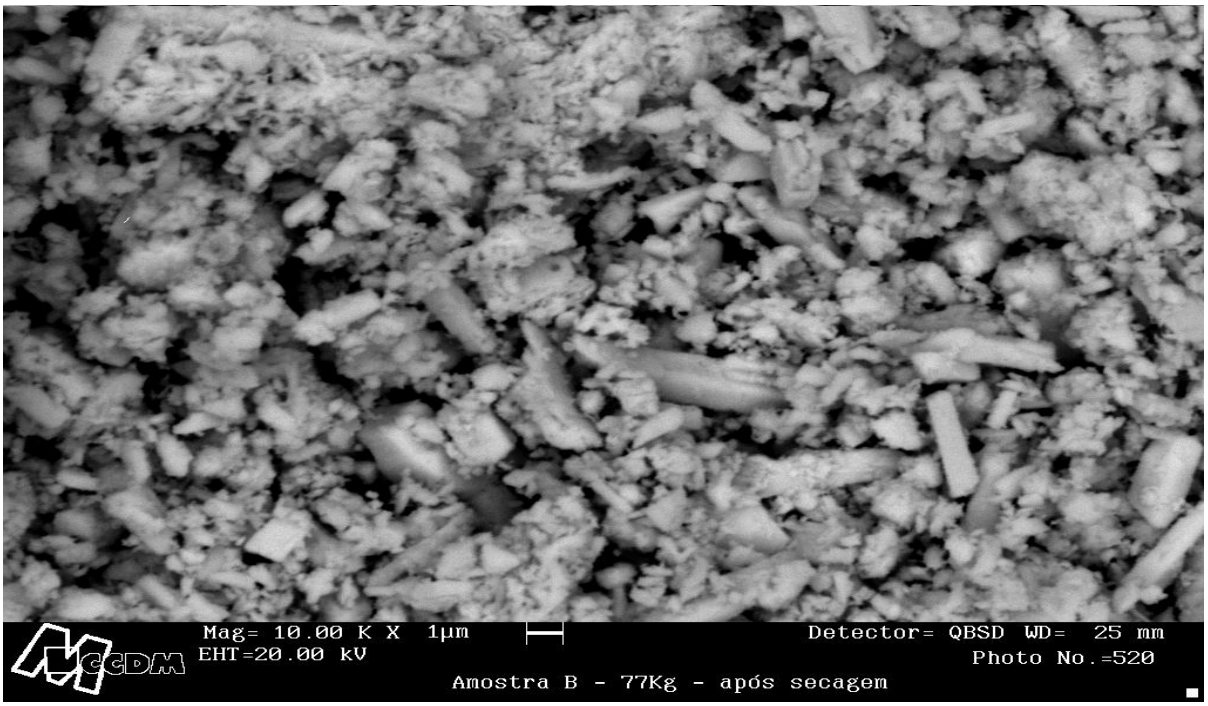


Figura 3.9: Micrografia da massa ativa do Teste B após 36 h de cura a 60°C (Barra: 1μm).

No Teste C (Figura 3.10), observa-se também que o componente principal da massa ativa final é o 4BS (picos em 2θ igual a 10,8° e 27,7°) misturado com pequena quantidade de óxido de chumbo tetragonal (pico em 2θ igual a 28,6°). No início, amostras em 0 h, a fração majoritária que era de óxido de chumbo tetragonal e 3BS tornam de pouca importância após 2h de cura. Pode-se observar também que o produto final, majoritariamente de 4BS, foi obtido após 36h de cura. A análise por MEV desta amostra (Ver Figura 3.11) apresenta mínima quantidade de aglomerados e as partículas formadas são de tamanho menor que 10 μm que corrobora as deduções do difratograma de Raios X (Ver Figura 3.12).

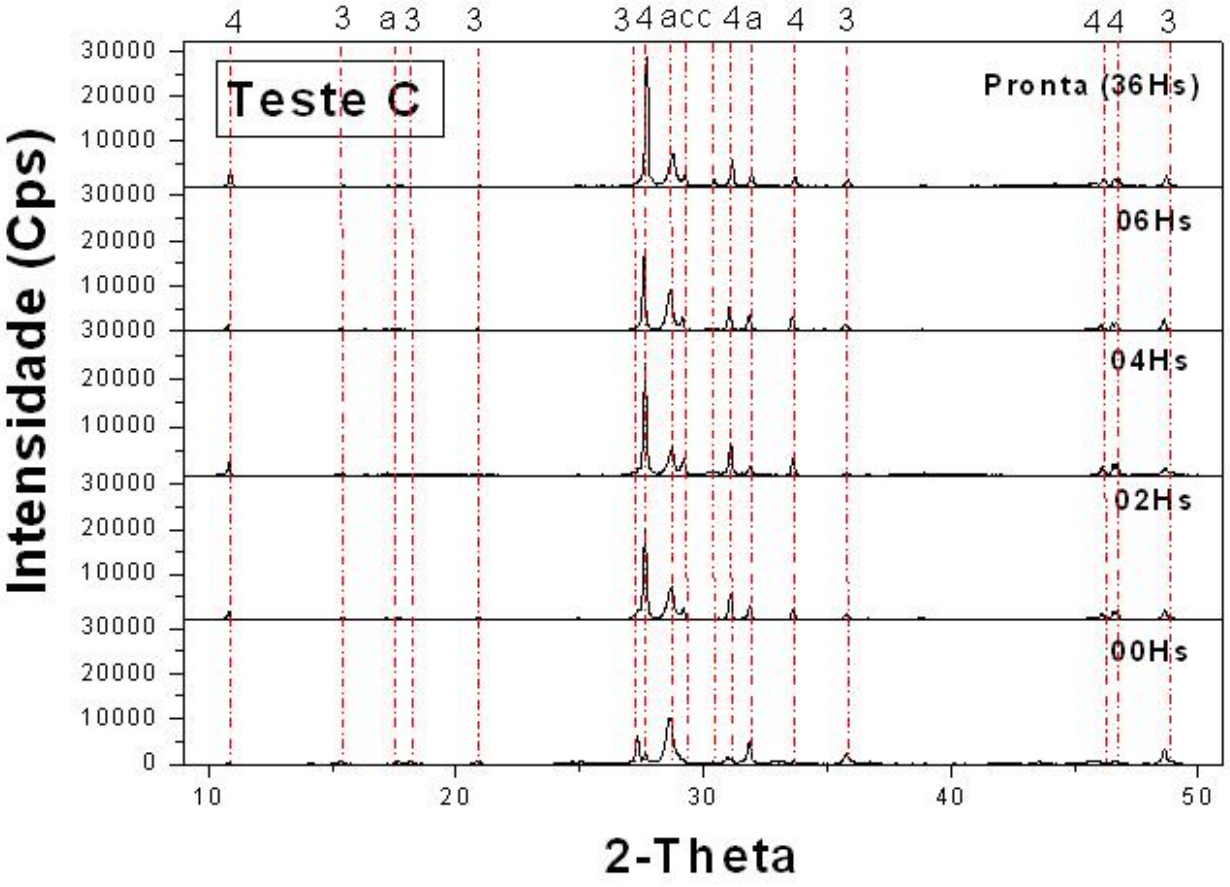


Figura 3.10: Difratograma de Raios X da massa ativa com aditivo em função do tempo de cura a 60°C (Teste C).

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)
a = α-PbO (PDF: 85-1289), c = oxido compreensado β-PbO

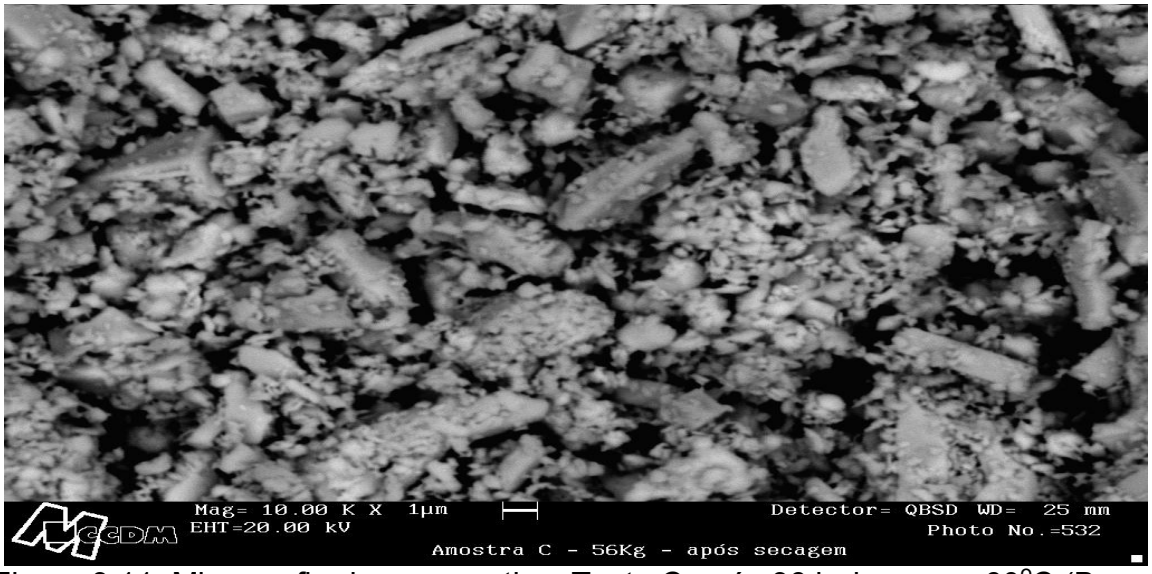


Figura 3.11: Micrografia da massa ativa: Teste C após 36 h de cura a 60°C (Barra: 1μm).

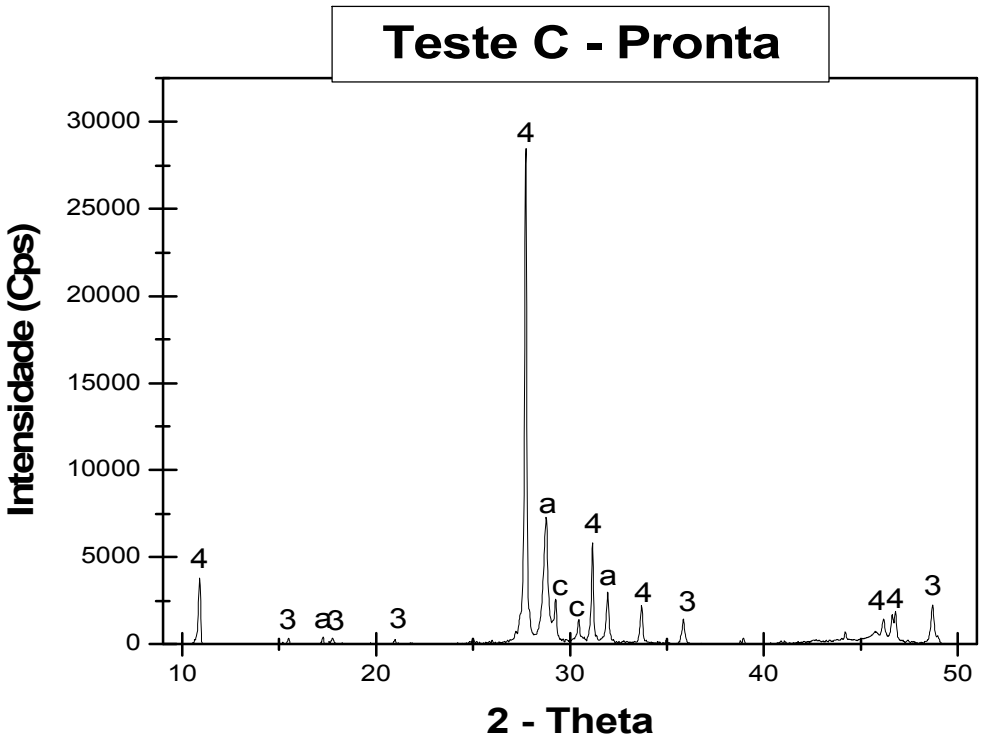


Figura 3.12: Difratograma de Raios X da massa ativa com 1% de aditivo após 36 h de cura a 60°C (Teste C).

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)

4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)

a = α-PbO (PDF: 85-1289), c = oxido compreensado β-PbO

Aprecia-se na Figura 3.13 as micrografias obtidas em função do tempo de cura. Grãos de 3BS são pequenos, mas bastante aglomerados enquanto que os de

4BS têm tamanhos entre 1 e 5 μm no caso da massa ativa do Teste B e tamanhos de 1 a 7μm no caso da do Teste C, que se estruturam como grãos dispersos (não aglomerados).

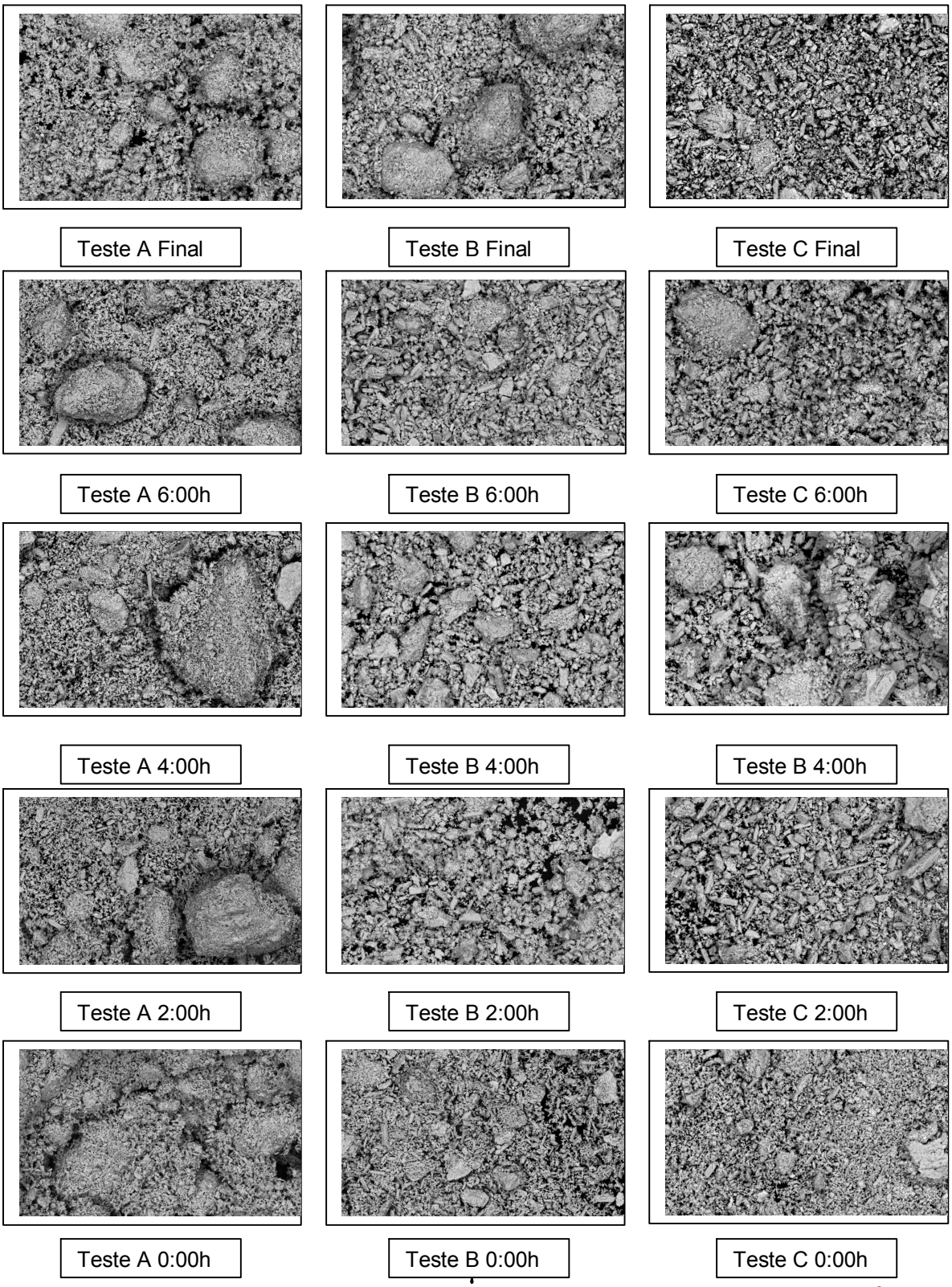


Figura 3.13: Micrografia da massa ativa em função do tempo de cura a 60°C, referente aos Testes A, B e C (Ampliação de 3.000 vezes, 10μm: ▬).

Sumarizando, os resultados da difração de raios X indicam que o componente principal da massa ativa sem o aditivo (o material produto do Teste A), após a cura, é o sulfato tri-básico de chumbo (3BS, picos em 2θ igual a 15,3° e 27,3°) e óxido de chumbo tetragonal (α-PbO, pico em 2θ igual a 28,6°) enquanto que na presença do aditivo TBLS+ na massa ativa (Testes B e C), é sulfato tetra-básico de chumbo (4BS, picos em 2θ igual a 10,8° e 27,7°) e óxido de chumbo tetragonal (α-PbO, pico em 2θ igual a 28,6°). Pode-se apreciar também pelas micrografias detalhadas da Figura 3.13 que os grãos de sulfato tri-básico de chumbo, 3BS, são pequenos, mas bastante aglomerados enquanto que os de sulfato tetrabásico de chumbo, 4BS, têm tamanhos entre 1 e 5 μm no caso da massa ativa do Teste B e tamanhos de 1 a 7μm no caso da do Teste C, mas se estruturam como grãos dispersos (não aglomerados). Deduz-se assim que o aditivo induz a formação de 4BS servindo de sítios de crescimento ou nucleação desses cristais. A utilização do aditivo permite também diminuir o tempo de cura. A comparação dos resultados das massas ativas dos Testes B e C confirma que quanto menos ácido, mais dispersos serão os grãos formados (a falta de ácido impede o crescimento acelerado dos grãos e também a aglomeração). O aditivo promove a formação dispersa de 4BS e isso assegura porosidade maior permitindo que as reações e processos químicos ocorram mais eficientemente.

Vimos que o tamanho do grão pode ser manipulado pelas quantidades de aditivo e de ácido sulfúrico utilizada na manufatura da massa ativa positiva, o que também pode ser efetuado pela temperatura.

Nas Figuras 3.14 e 3.15 encontram-se os difratogramas de Raios X da massa ativa com composição correspondente a produção de massas ativas com temperatura máxima de cura de 50°C e 74°C, respectivamente. Ambas as amostras contêm aditivo (1%) e os difratogramas referem-se ao tempo de cura de 36 horas.

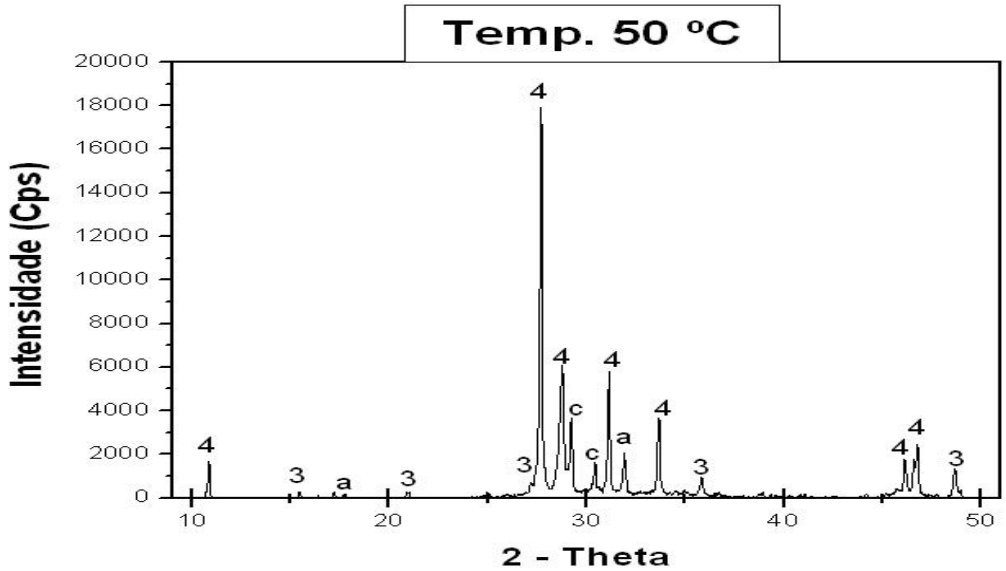


Figura 3.14: Difratograma de Raios X da amostra de massa ativa curada a temperatura de 50 °C por 36 horas.

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)
a = α-PbO (PDF: 85-1289), c = oxido compreensado β-PbO

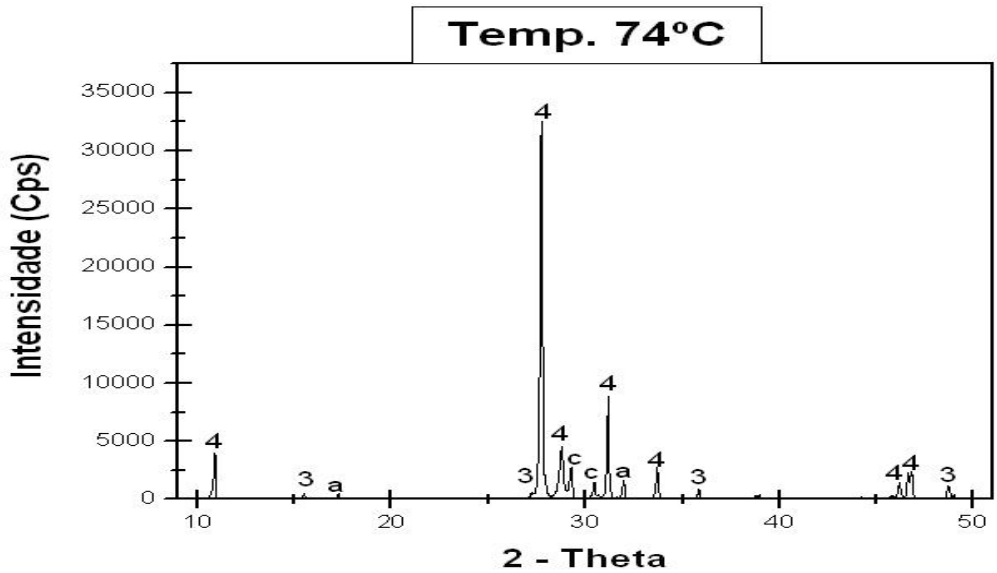


Figura 3.15: Difratograma de Raios X da amostra da massa ativa curada a temperatura de 74 °C por 36 horas.

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)
4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)
a = α-PbO (PDF: 85-1289), c = oxido compreensado β-PbO

Os difratogramas são similares, sendo que o 4BS é o principal componente. Os valores das intensidades dos picos da massa obtida a 74°C são maiores indicando que os tamanhos dos grãos são maiores, fato que tem corroborado com os resultados das análises de MEV apresentadas nas Figuras 3.16 e 3.17. Nota-se que apesar da temperatura proporcionar o crescimento de grãos não favorece a formação de aglomerados.

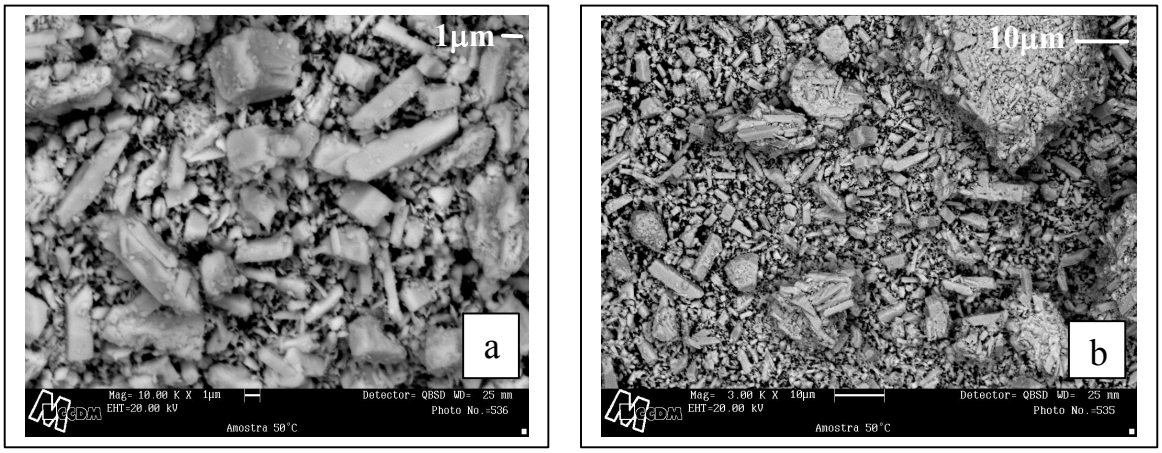


Figura 3.16: Micrografia da massa ativa contendo aditivo, curada a temperatura de 50 °C por 36 horas: (a) Ampliação de 10.000 vezes;
(b) Ampliação de 3.000 vezes.

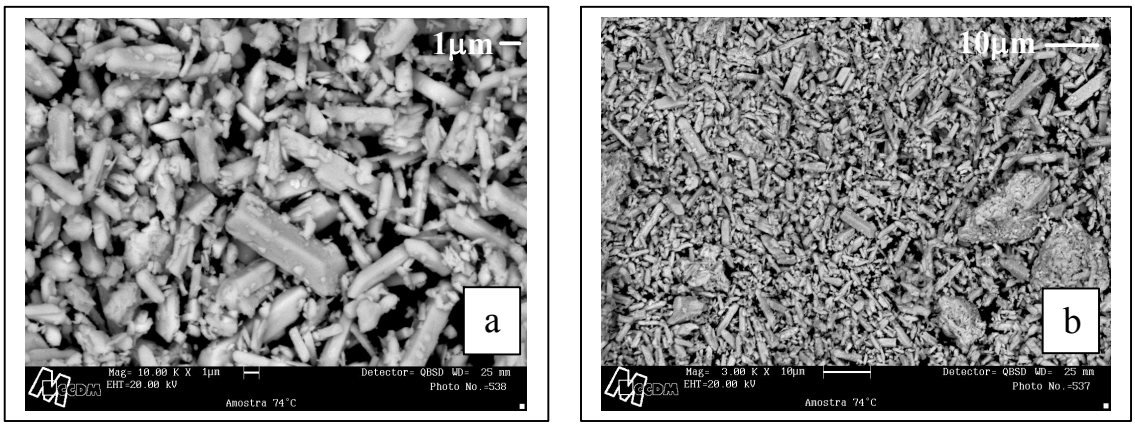


Figura 3.17: Micrografia da massa ativa contendo aditivo, curada a temperatura de 74 °C, por 36 horas: (a) Ampliação de 10.000 vezes;
(b) Ampliação de 3.000 vezes.

Assim, a temperatura promove o crescimento dos grãos e homogeneidade no tamanho. Não favorece a formação de aglomerados o que assegura maior área

superficial e porosidade. A outra vantagem obtida com este aditivo é o menor tempo de cura e secagem, além de outras que serão discutidos no próximo item.

Estabelecidos as condições favoráveis para a cura, a vida cíclica das baterias constituídas por placas contendo as massas ativas testadas foram estudadas.

3.4.1.2- TESTE DA VIDA CÍCLICA DAS BATERIAS

A vida cíclica das baterias construídas com as placas contendo as massas ativas estudadas foi avaliada construindo-se baterias com capacidade de 150 Ah. A identificação e as características dessas baterias estão na tabela abaixo:

Tabela 3.1: Características das baterias utilizadas nos testes de vida cíclica.

BATERIA	TESTE	COMPOSIÇÃO DA PLACA (+)		TIPO DE PLACA (+)	TIPO DE PLACA (-)
		ADITIVO	COMPONENTES		
A-T46MVD	A	0%	8,2 L de H_2SO_4 (d=1,4g/mL) + 100 kg de PbO	M2+	M1-
B1-T46MVD	B1	0,63%	8,2 L de H_2SO_4 (d=1,4g/mL) + 100 kg de PbO	M1+	M1-
B2-T46MVD	B2	0,63%	8,2 L de H_2SO_4 (d=1,4g/mL) + 100 kg de PbO	M2+	M1-
D-T46MVD	D	1,88%	8,2 L de H_2SO_4 (d=1,4g/mL) + 100 kg de PbO	M2+	M1-

M2+: Placa positiva de 196 g constituída de grade normal (72 g); **M1+**: Placa positiva de 173 g constituída de grade fina (62 g); **M1-**: Placa negativa de 160 g.

O ensaio foi realizado seguindo-se a metodologia que consta da norma “SAE J240” com temperatura alterada para 65ºC, ao invés de 75ºC, seguindo-se o procedimento descrito na Seção 3.3.1. Os 30 segundos de descarga a -18ºC com determinada corrente equivalem a 100% de eficiência e o fim da vida útil é considerado quando a bateria não aceita mais carga. Os resultados de vida cíclica estão apresentados em Tabela 3.2 (ou Figura 3.18).

Tabela 3.2: Resultados do testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C.

	EFICIÊNCIA (%)			
CICLOS	TESTE A	TESTE B1	TESTE B2	TESTE D
1	93	43	147	107
2	73	34	100	100
3	200	43	77	120
4	163	34	153	80
5	67	30	200	43
6	FIM	FIM	220	47
7	-	-	200	60
8	-	-	FIM	67
9	-	-	-	84
10	-	-	-	50
11	-	-	-	FIM

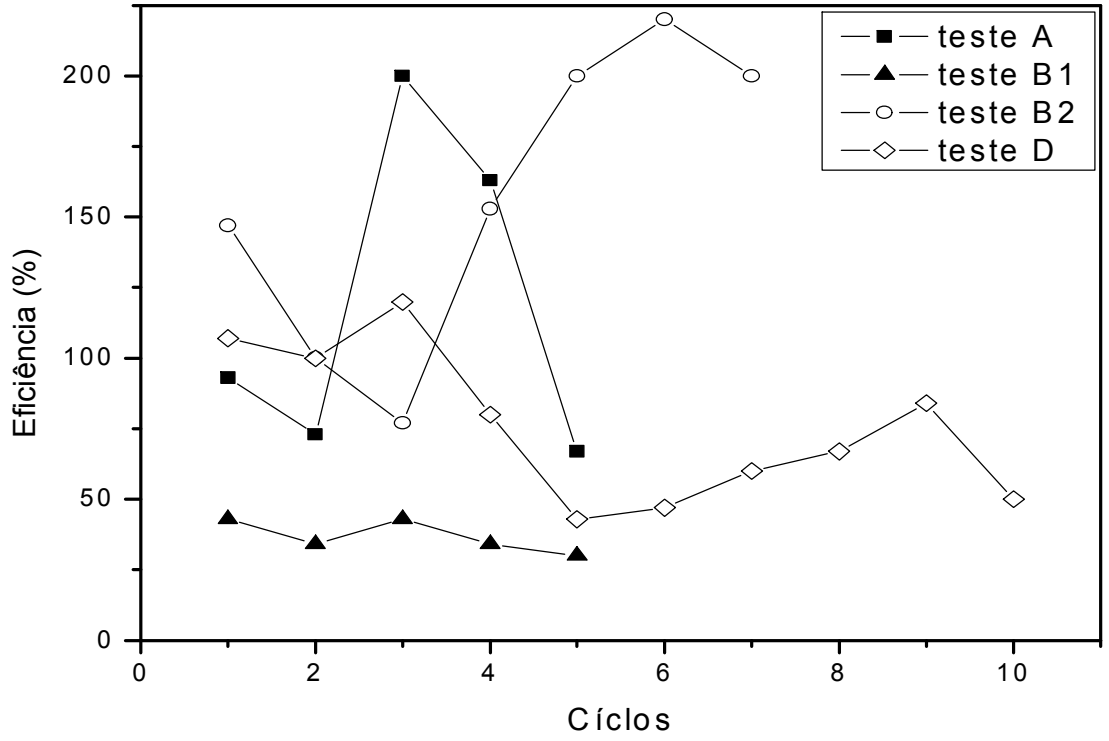


Figura 3.18: Testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C.

A comparação do Teste A (sem aditivo e placas grossas) e Teste B1 (com aditivos e grades finas) demonstra que mesmo com menor quantidade de material (menor custo) é possível obter o mesmo tempo de vida útil das baterias se utilizar 0,63% de aditivo na sua massa ativa.

A comparação de Teste B1 (com aditivos e grades finas) e Teste B2 (com aditivo e grades grossas) demonstra que a vida útil neste último é 40% maior.

Nota-se também que as baterias normais com 0,625% e 1,875% de aditivo têm vida cíclica superior, sendo que este último apresentou uma vida útil 100% maior que das baterias normais. Cabe lembrar que os testes foram feitos em condições drásticas, de carga e descarga e temperatura. Assim, uma pequena alteração na temperatura pode causar grande variação na eficiência (ver Figura 3.18). A vida útil pode ser diferente nas condições reais, todavia de modo grosseiro pode-se assumir que 5 ciclos equivalem a 2 anos de uma bateria automotiva.

Outra informação que deve ser considerada é que a utilização do Aditivo nas massas ativas negativas não produz 4BS, pois a sua formação é impedida por outro aditivo usado nesta massa ativa, o ligninosulfonato de sódio. Mas nos testes efetuados se comprovou que baterias produzidas com o aditivo 4BS no componente ativo negativo se comportam melhor, pois aceita melhor a ação de sulfatação, ou seja, o sulfato de chumbo produzido durante a descarga é mais fino e aceita melhor a carga da bateria.

A partir dos resultados do efeito do aditivo de sulfato tetrabásico de chumbo conclui-se que é um produto que pode ser utilizado imediatamente sem qualquer modificação no procedimento e contribuir no aprimoramento das indústrias de baterias de chumbo-ácido. Além dos benefícios enumerados e demonstrados, testes de ciclagem de baterias produzidas com diferentes espessuras de grades e quantidades de aditivo confirmam a sua contribuição à vida útil do produto.

Os resultados dos testes de vida cíclica e das massas ativas produzidas com e sem o aditivo confirmaram as informações do fornecedor. Mostra também que há necessidade de desenvolver um produto nosso que sirva de aditivo precursor de massas ativas (rica em 4BS, de tamanho pequeno).

3.4.2- DESENVOLVIMENTO DO ADITIVO PRECURSOR DE 4BS

O $4PbO.PbSO_4$ (4BS) micronizado é um composto que quando é usado como aditivo nas massas ativas atua como sítio de nucleação distribuída de 4BS, impedindo o crescimento e permitindo controlar o tamanho e forma dos grãos, como já demonstrado com o aditivo comercial no item 3.4.1.

Na elaboração de um método próprio para obtenção deste composto, o qual foi efetuado seguindo-se o procedimento descrito no item 3.3.2, o óxido de chumbo, tipo *Lead Oxide* contendo uma mistura de Pb e PbO produzida em um moinho de bola, foi inicialmente submetido a tratamento térmico à pressão atmosférica respeitando as informações fornecidas na Figura 3.2. Isto fez com que o óxido de chumbo tetragonal transformasse em ortorrômbico, β-PbO, como pode ser comprovado pelo resultado da difratometria de Raios – X mostrado na Figura 3.19.

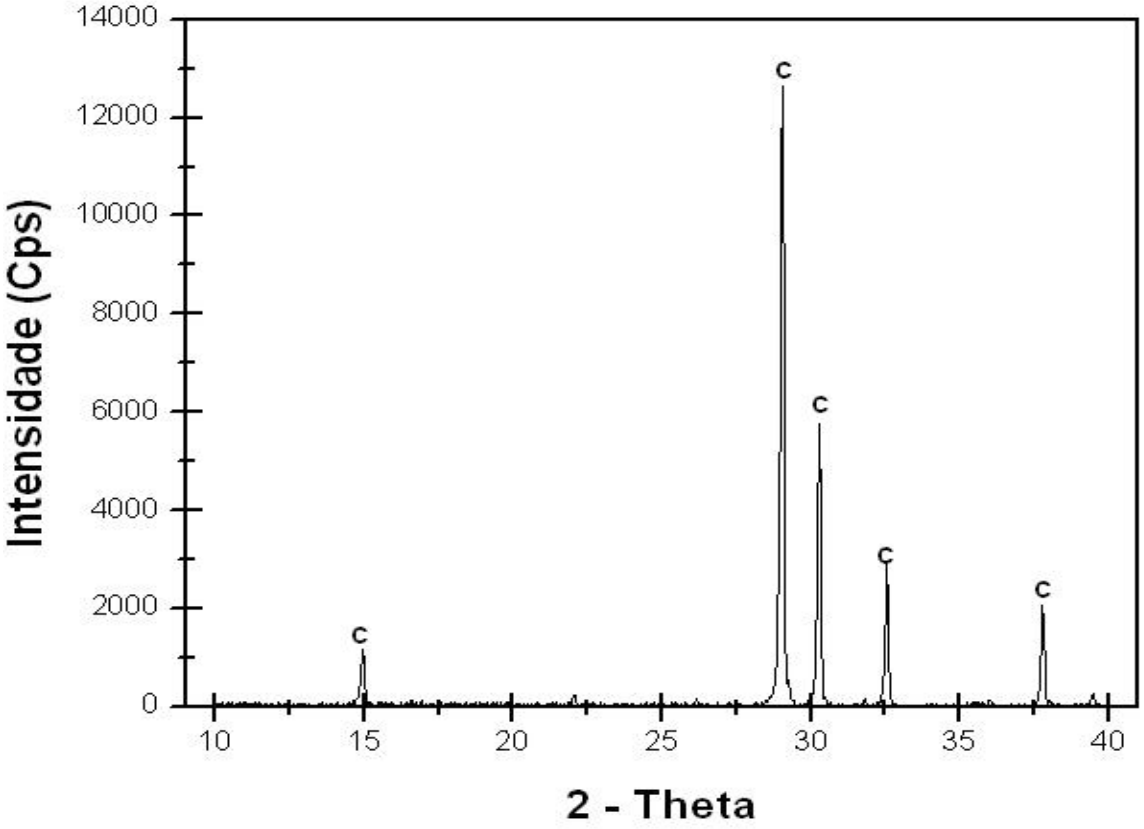


Figura 3.19: Difratograma de Raios X do β-PbO obtido pelo tratamento térmico.

Identificação de fases: c = β-PbO

Cabe informar que foi notado que o β-PbO é instável, com tendência de ser revertido para α-PbO a temperatura ambiente em tempo menor que uma semana. Assim, após a sua transformação por tratamento térmico, deve-se utilizar o mais rápido possível. Cabe comentar também que muitos recursos foram empregados até concluir que é necessário sintetizar o óxido de chumbo na sua estrutura cristalina ortorrômbica (β-PbO), com o qual o ácido sulfúrico deve reagir para formar o sulfato de chumbo.

Em seguida, parte do β-PbO foi acrescentada a uma solução de ácido sulfúrico e mantido sob refluxo e agitação. O restante do β-PbO foi adicionado após a reação e o conjunto foi mantido sob refluxo por mais 2 horas. O produto foi filtrado e secado por 6h a 200°C. O difratograma de Raios X e a micrografia eletrônica de varredura do aditivo obtido são mostrados nas Figuras 3.20 e 3.21, respectivamente.

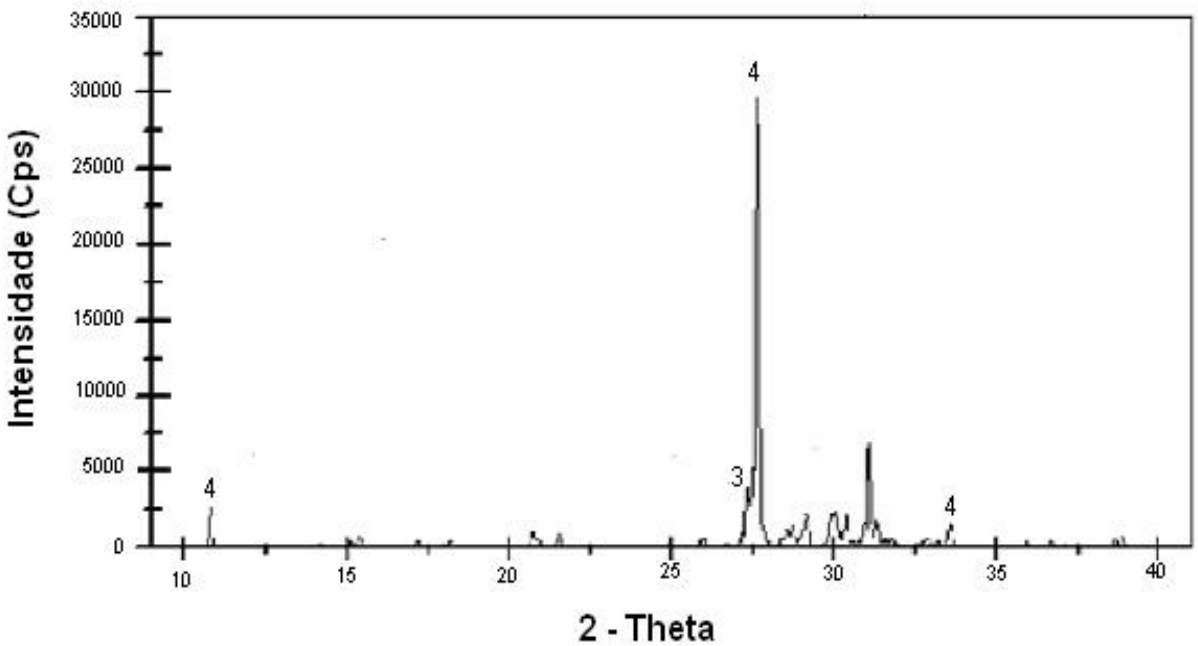


Figura 3.20: Difratograma de Raios X do aditivo sintetizado.

Identificação de fases:

3 = sulfato tri-básico de chumbo (PDF: 88-0552)

4 = sulfato tetrabásico de chumbo (PDF: 89-7618)

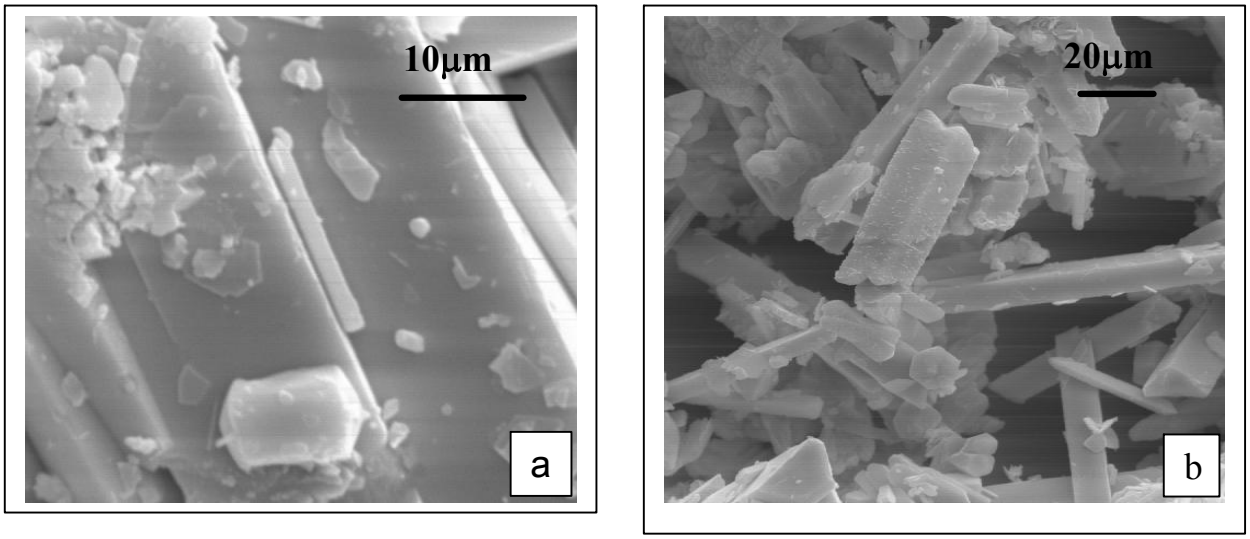


Figura 3.21: Micrografia do aditivo sintetizado. a: Ampliação de 10.000 vezes, B: Ampliação de 3.000 vezes.

Verifica-se, através do difratograma, que os picos se referem ao 4BS o que mostra que o método elaborado é eficiente para a obtenção do aditivo. Pela micrografia verifica-se que os cristais de 4BS estão na forma cúbica com altura que varia entre 1 e 30 μm, sendo o tamanho médio de 8 μm. O aditivo assim obtido foi submetido a diversas formas de moagem. Após cada moagem, as amostras foram submetidas à análise de distribuição do tamanho das partículas cujos resultados podem ser apreciados nas Figuras de 3.22 a 3.26. O resumo dos resultados consta na Tabela 3.3. Os moinhos testados foram: moinho de bola da U.S. Stoneware East Palestine com jarro em porcelana (diâmetro interno de cerca de 8 cm) e bolas cilíndricas de 1,5 cm em “corundum” (amostras B e C) e em uma moenda reativa SPX 8.000 (amostras D e E).

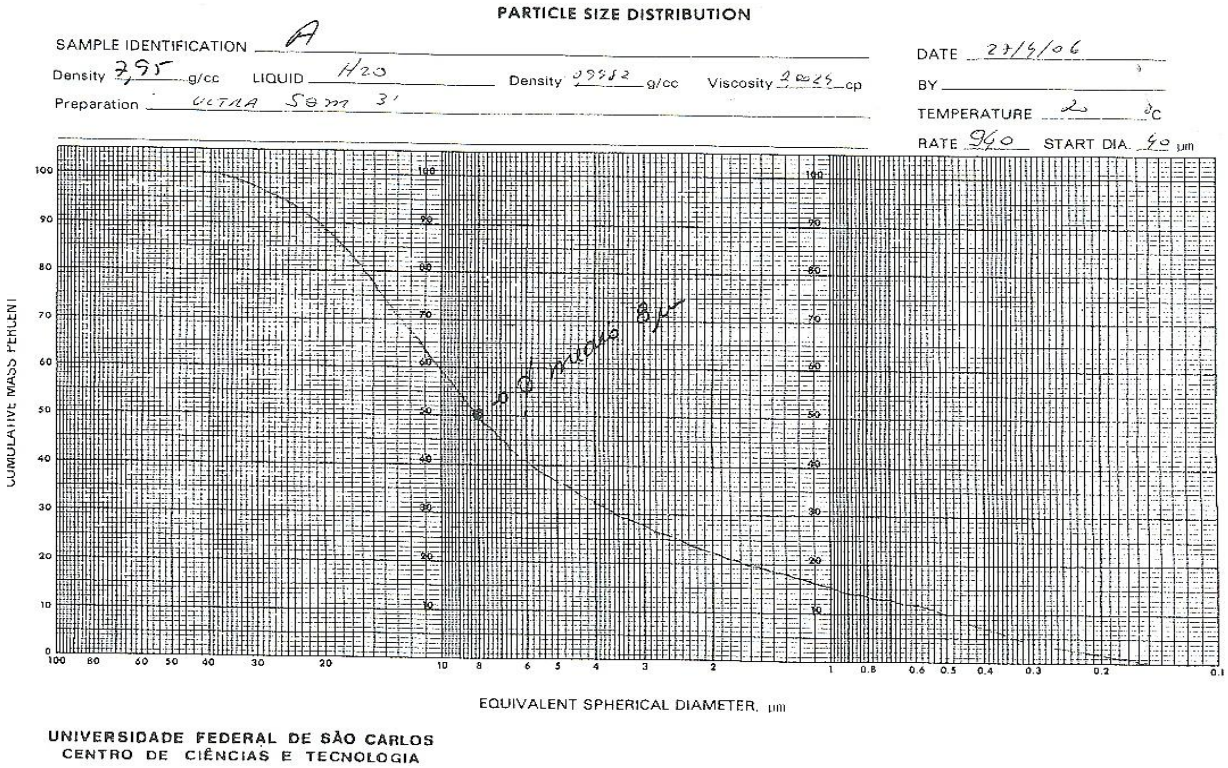


Figura 3.22: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado sem moagem (amostra A).

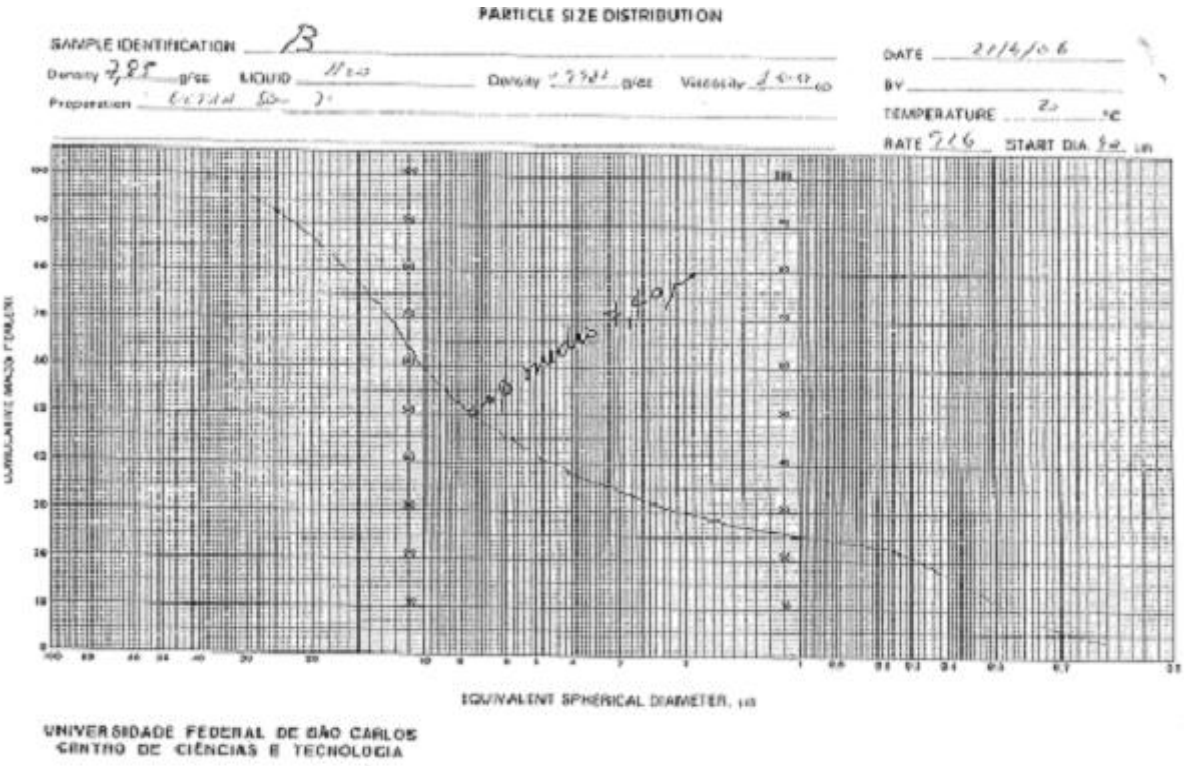


Figura 3.23: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 30 minutos num moinho de bola (amostra B).

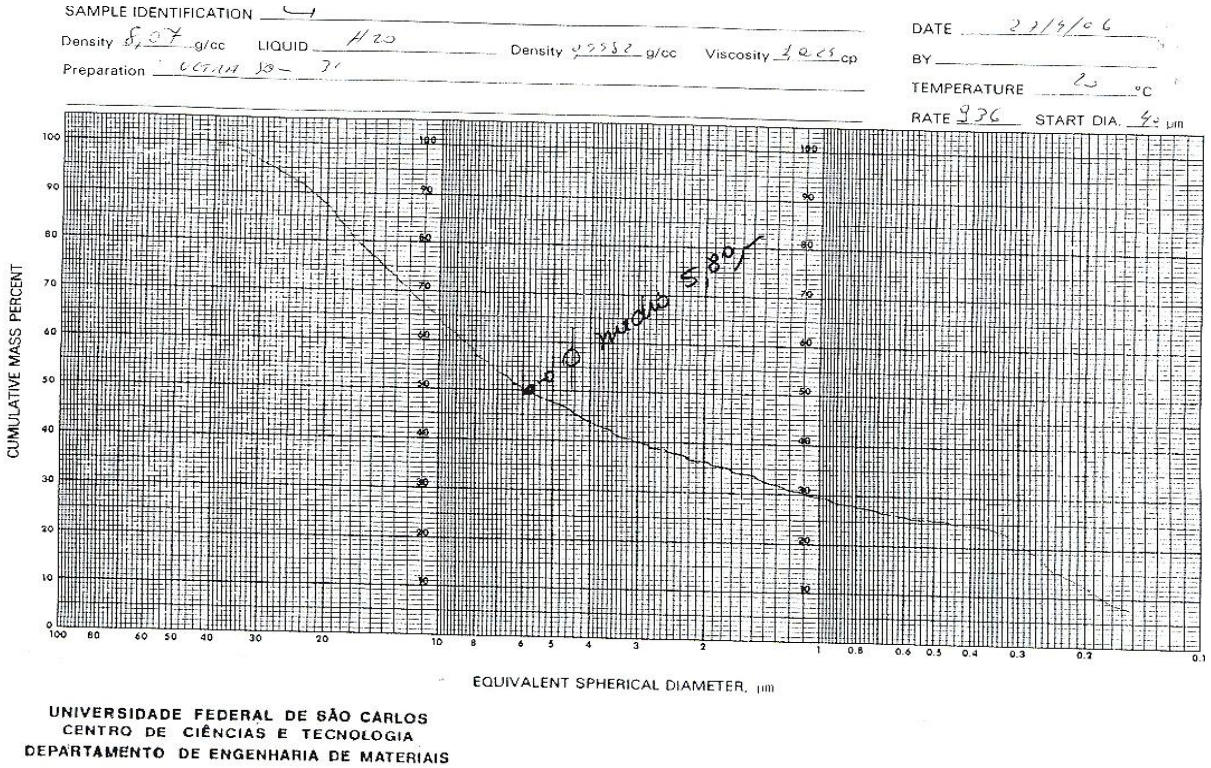


Figura 3.24: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 90 minutos num moinho de bola (amostra C).

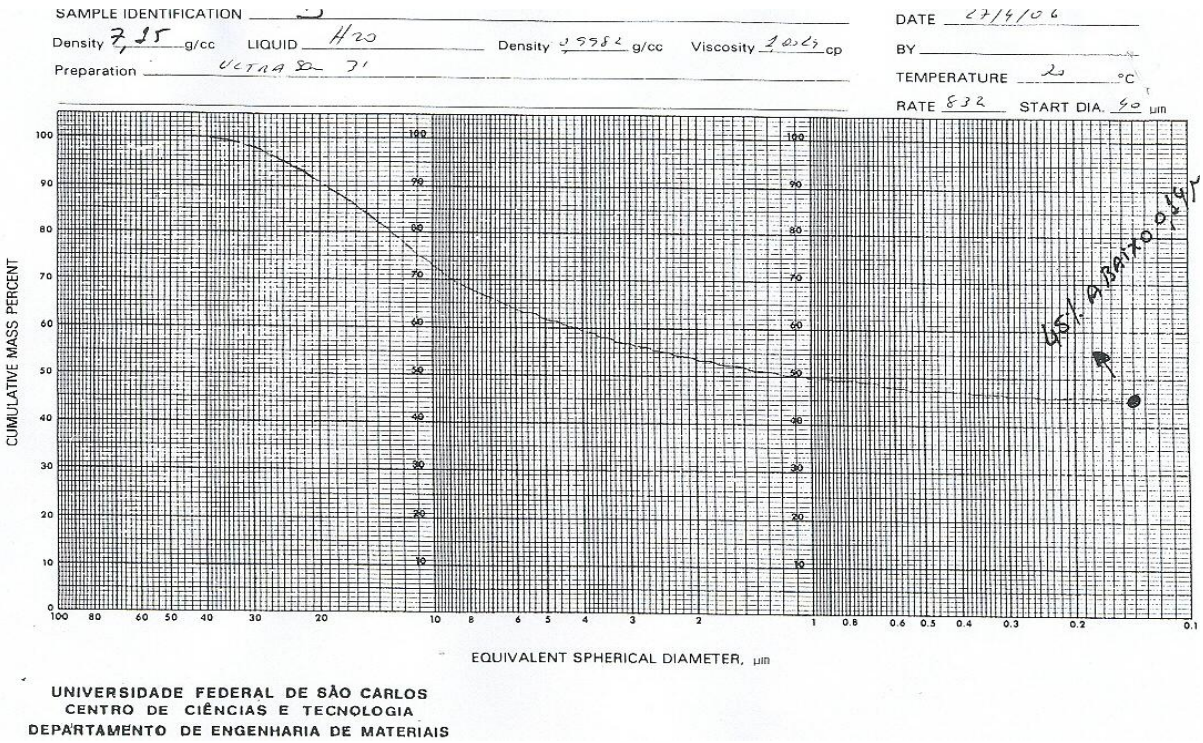


Figura 3.25: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 30 minutos num moinho reativo (amostra D).

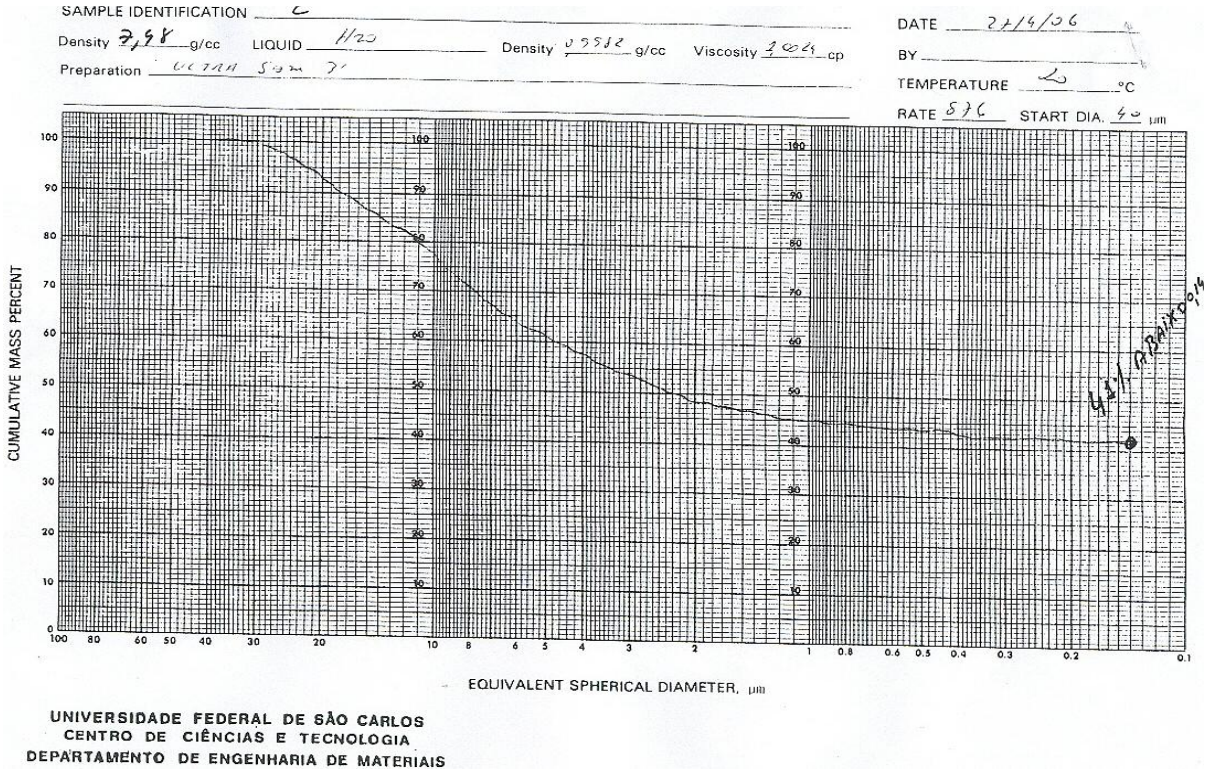


Figura 3.26: Distribuição de tamanho de partícula do aditivo sintetizado e pulverizado por 90 minutos num moinho reativo (amostra E).

Tabela 3.3: Resumo do resultado da análise de distribuição de tamanho de partículas do aditivo pulverizado em um moinho de bola (amostras B e C) e moinho reativo (amostras C e D).

AMOSTRA	TIPO DE MOINHO	TEMPO (min)	CONDIÇÕES DE MOAGEM	DENSIDADE (g/mL)	TAMANHO MÉDIO*** (µm)	OBSERVA-ÇÃO
A	-	0	Seco	7,95	8,0	-
B	Bola*	30	Seco	7,85	7,4	-
C	Bola*	90	Seco	8.07	5,8	-
D	Reativa**	30	Seco	7,15	1,0	45,0 % <140nm
E	Reativa**	90	Seco	7,98	2,6	41,0 % <140nm

* moinho de bola U.S. Stoneware East Palestine
** moenda reativa SPEX 8.000
*** tamanho apresentado por 50% de massa de material

A micronização em moenda reativa foi mais eficiente sendo de tamanho semelhante ao comercial (TBLS+).

Uma consideração importante é que as pequenas partículas tendem a se re-agrupar, o que pode justificar o aumento de tamanho médio das partículas quando do excesso de tempo de moagem no sistema de moenda reativa. O material em que se fez o estudo de distribuição de tamanho de partícula continha sílica, um aditivo dispersante que foi utilizado para minimizar o re-agrupamento.

3.5- CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES

Para a solução do seu baixo desempenho e vida útil curta da bateria de chumbo-ácido estudou-se o efeito da utilização de aditivo precursor de 4BS na massa ativa. O efeito foi estudado dando destaque à massa positiva, pois é esta que determina o desempenho das baterias chumbo-ácido. Desenvolveu-se um método próprio de obtenção desse aditivo em escala de laboratório.

Na utilização dessa recente tecnologia (aditivo 4BS), cuja comercialização ainda está em fase de implementação, foi confirmada a informação sobre benefícios fornecida pelas únicas duas empresas produtoras de aditivo precursor de 4BS, PENOX com sede na Alemanha e da HAMMOND dos Estados Unidos. A introdução do aditivo em 0,63% praticamente triplicou o desempenho e o tempo de vida da bateria aumentou em 1,4 vezes. Com a introdução a 1,88%, o tempo de vida praticamente dobrou sendo que a eficiência duplicou. Assim, a quantidade de aditivo pode ser ajustada dependendo da aplicação. O acompanhamento das modificações estruturais da massa ativa na cura através da difratometria de Raios X mostrou que esse melhoramento se deve à formação de 4BS induzida pelas partículas do aditivo de mesma estrutura que, quando adicionado na massa ativa define a micro-porosidade das massas mediante o fenômeno de nucleação e melhora a aderência das massas às grades.

Adicionalmente, o aditivo reduz o tempo necessário para a cura e as modificações estruturais da massa ativa em diferentes temperaturas de cura mostraram que a temperatura e a diminuição na quantidade de ácido favorecem a formação do 4BS bem como reprime a formação de aglomerados.

A utilização do aditivo em produção industrial permitiu resolver as dificuldades técnicas de baterias utilizadas em carros elétricos (carros utilizados principalmente em campos de golfe, em quadra de esportes e em aeroportos). Os altos índices de retorno, devido à curto circuito por desprendimento de massa ativa positiva e falta de rendimento durante os ciclos de utilização, diminuíram para níveis aceitáveis, permitindo ao produtor nacional entrar na concorrência de produtos que até agora eram importados.

No que refere à síntese do 4BS, concluiu-se que é necessário inicialmente sintetizar o óxido de chumbo na sua estrutura cristalina ortorrômbica (β-PbO), que reagindo com o ácido sulfúrico forma o sulfato de chumbo. Em seguida adiciona-se o β-PbO na proporção estequiométrica de 3 para 1 de sulfato para incorporá-lo no retículo cristalino. Notou-se neste trabalho que o β-PbO é instável, com tendência de ser revertido para α-PbO, em tempo menor que uma semana. O melhor método de micronização do aditivo obtido foi usar a moenda reativa. O tamanho médio do aditivo após moagem foi menor que 600 nm, sendo que mais de 40% dos grãos tinha tamanho menor que 140 nm. Entretanto, as partículas de 4BS tendem a se re-agrupar quando submetido a esta moagem por um tempo longo pelo que é utilizado um aditivo dispersante à base de sílica para evitar o re-agrupamento.

Os resultados positivos na produção industrial e comercialização das baterias produzidas com aditivo precursor de 4BS nas massas ativas, mostra que é imprescindível elaborar um sistema de produção de aditivo inicialmente em escala de planta piloto, para solucionar as dificuldades encontradas em escala de laboratório. As dificuldades referem-se aos equipamentos para obter boa dispersão e homogeneização dos componentes e controle das condições da reação. Cabe ressaltar também que é importante ter disponível, na indústria, equipamentos de caracterização física e química para desenvolvimento de um sistema dessa natureza e diminuir a dependência dos equipamentos de análises nas instituições de ensino ou pesquisa. Os projetos tecnológicos desenvolvidos em parceria com indústrias são interessantes, mas a determinação do custo real é difícil.

Após as considerações acima se propõe como trabalho futuro desenvolver um sistema de síntese de aditivo em que a reação e a moagem sejam feitas simultaneamente. O sistema deve ser semelhante ao da moenda reativa, mas que permita efetuar a reação química do óxido de chumbo ortorrômbico com a solução de ácido sulfúrico, homogeneização e moagem somente em uma etapa. Obtém-se

com isso o aditivo 4BS com características de interesse (tamanho etc) dispensando etapas de moagem, reação em refluxo, aquecimento a 200°C etc, separadamente. Para tanto é necessário que o equipamento seja desenhado em material adequado que resista aos fenômenos de corrosão por ácido sulfúrico e abrasão por produtos da reação química.

3.6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERNDT D., "Valve-Regulated Lead-acid Batteries, advanced and limitations", Journal of Power Sources, 154 (2006) 509-517.

BODEN D. P., "Comparison of methods for adding expander to lead–acid battery plates-advantages and disadvantages", Journal of Power Sources 133 (2004) 47-51

ELLIS K. *et al*., "The performance of Ebonex electrodes in bipolar lead-acid batteries", a ser publicado no Journal of Power Sources.

EMPRESA PENOX S. A., Cologne / Germany, 2004, Informação pessoal.

FERREIRA A., "Additive puts new life in lead acid", Battery International, 53, 73-81, 2002.

FERREIRA A., "Manufacturing improvements in the processing of lead-acid battery plates and reduction in plate dusting with an active-material additive", Journal of Power Sources, Volume 133, Issue 1, 2004.

LARUELLE S. *et al*., "The curing reaction of the active material in the lead-acid battery", Journal of Power Sources, 77 (1999) 83-89.

MANDERS J. E. "Lead/acid battery design and operation", Journal of Power Sources, Volume 73 (1998).

MARX R., "Lead Oxides: Developments in the 20th Century", Clausthal –Zellerfeld : GDMB, 2000.

MCNALLY T. AT AL., US Patent 6,664002 B2; “Organic expander for lead-acid storage batteries”, 2002.

NAKAYAMA Y. ET AL. “Development of a long life 35 Ah capacity VRLA battery for load-leveling applications” Journal of Power Sources, Volume 125 (2004) 133-144

PAVLOC D., “Problems, research and development into VRLA batteries”, Battery International, July 2004, 49-51

REACTIVE COMMINUTION PROCESS, Site da WEB: http://www.mse.nthu.edu.tw/~tpp/Research/Experimentt/spex8000/SPEX8000.HTML, acessado em 26/9/2005.

RIPPEL W., US patent 4,275,130, “Bipolar Battery Construction”, 1981.

SAITO K. ET AL. “Reaction between lead oxide and lignin in aqueous solution”, Journal of Power Sources 124 (2003) 266-270

STEVENSON M. W. ET AL., “VRLA Refined™ lead A must for VRLA batteries specification and performance”, Battery International, 58, January 2004, 76 - 84.

WAGNER R., “Failure modes of valve-regulated lead/acid batteries in different applications”, Journal of Power Sources, 53 (1995) 153-162

WOOLF G., “The boys with the black stuff”, Batteries + Energy, SPRING (2004) 36-40

ZGURIS G.C., “Density/solidity of recombinant battery separator material-its influence on both separator and battery performance in valve-regulated lead-acid systems”, Journal of Power Sources 133 (2004) 67-78

CAPÍTULO 4

FORMAÇÃO DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO SEM AGRESSÃO AO MEIO AMBIENTE

4.1- INTRODUÇÃO

A bateria chumbo-ácido é o sistema de acumulação de energia mais antigo, sendo comercializada há mais de um século. É um sistema eletroquímico no qual os materiais ativos primordiais são chumbo (e seus compostos) e eletrólito (solução aquosa de ácido sulfúrico, H_2SO_4). Qualquer que seja sua estrutura, ela consiste basicamente de dois eletrodos, geralmente em forma de placas, isolados eletricamente e imersos no eletrólito em recipientes adequados. As placas positivas e negativas são de dióxido de chumbo (PbO_2) e chumbo metálico esponjoso (Pb), respectivamente. Quando a bateria é descarregada os materiais de ambas as placas se transformam em sulfato de chumbo ($PbSO_4$) e água (H_2O), de acordo com a seguinte equação química:

$$PbO_2 + Pb^\circ + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O \qquad (4.1)$$

Durante a formação e carga das baterias chumbo-ácido, que é a ativação da bateria para transformar o sulfato de chumbo para dióxido de chumbo na placa positiva e para chumbo esponjoso na placa negativa, ocorre paralelamente uma outra reação conhecida como decomposição da água, principalmente no final destes processos. Estas reações produzem oxigênio gasoso na superfície da placa positiva e hidrogênio também na forma gasosa na placa negativa (BERNDT, 2001a, 2001b e 2006), que arrastam gotículas de ácido sulfúrico e muitas vezes, chumbo para a atmosfera. Assim, os processos convencionais de formação de baterias chumbo-ácido requerem caríssimos e complexos sistemas de lavagem industrial de gases a fim de proteger o meio ambiente.

Neste trabalho, o processo de formação (carga ou ativação) de baterias chumbo-ácido, que faz parte da produção destas baterias, foi avaliado quanto à quantidade de gotículas de ácido sulfúrico arrastadas em diferentes tempos, tanto em laboratório como também na produção industrial das baterias. Um sistema simples, prático e ambientalmente adequado foi desenvolvido para formação das baterias chumbo-ácido, mediante o fechamento dos vasos das baterias com lacres de chumbo que impedem o arraste do ácido sulfúrico para o meio ambiente.

4.2- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Detalhes das informações abaixo descritas podem ser encontrados nos trabalhos do Berndt (BERNDT, 2001a, 2001b e 2006)

4.2.1- PROCESSOS ELETROQUÍMICOS NA PLACA POSITIVA

O PbO_2 das placas positivas das baterias chumbo-ácido se reduz durante o processo de descarga, formando sulfato de chumbo, segundo a seguinte equação química:

$$PbO_2 + H_2SO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O \qquad (4.2)$$

Durante o processo de carga (mediante fornecimento de energia à bateria) o sulfato de chumbo é oxidado a dióxido de chumbo pela reação inversa. O potencial padrão para esta semi-reação de redução é E° = 1,685 V *vs.* ENH (Eletrodo Normal de Hidrogênio).

Entretanto, para potenciais (E) muito positivos ou alto sobrepotencial (η), onde $\eta = (E-E^\circ)$ > zero, ocorre também a oxidação da água com desprendimento de oxigênio (O_2), de acordo a seguinte reação:

$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^- \qquad (4.3)$$

para a qual o potencial padrão da semi-reação de redução é de E° = 1,229 V *vs.* ENH. Nestas condições, pode ainda ocorrer corrosão da grade positiva de chumbo, de acordo com a equação:

$$Pb^\circ + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 4e^- \quad (4.4)$$

com potencial padrão para a semi-reação de redução de E° = 1,329 V *vs.* ENH. A velocidade desta reação depende da liga de chumbo usada na fabricação das grades (chumbo puro apresenta menor velocidade) e de outros parâmetros tais como potencial de eletrodo, temperatura, área superficial da grade e do processo utilizado na fabricação das grades (BERNDT, 2006).

4.2.2- PROCESSOS ELETROQUÍMICOS NA PLACA NEGATIVA

O Pb das placas negativas das baterias chumbo-ácido se oxida durante o processo de descarga, segundo a seguinte equação:

$$Pb^\circ + HSO_4^- \rightleftharpoons PbSO_4 + H^+ + 2\,e^- \quad (4.5)$$

com um potencial padrão para semi-reação de redução de E° = -0,356 V *vs.* ENH. Durante a carga da bateria (mediante fornecimento de energia à bateria) o sulfato de chumbo é transformado em chumbo esponjoso.

Entretanto, para potenciais muito negativos ($\eta = (E - E^\circ) < 0$) ocorre também desprendimento de hidrogênio (H_2), de acordo a seguinte equação:

$$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2 \quad (4.6)$$

para a qual o potencial padrão para a semi-reação de redução é E° = 0 V.

Na placa negativa também sempre ocorre a reação de redução de oxigênio, representada pela reação inversa a da equação (4.3), isto é:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (4.7)$$

cuja velocidade é determinada pela velocidade de transporte de oxigênio e, portanto, não depende do potencial de eletrodo. Em baterias chumbo-ácido convencionais (com eletrólito líquido) a velocidade desta reação é controlada pela velocidade de difusão do oxigênio dissolvido, que é muito lenta. Portanto, a reação de redução de oxigênio na placa negativa de baterias chumbo-ácido convencionais é praticamente desprezível frente às demais reações.

As reações que ocorrem tanto nas placas positivas quanto nas negativas das baterias chumbo-ácido, processos e suas respectivas velocidades (indicadas por curvas corrente-equivalente em função do potencial) estão ilustradas na Figura 4.1 (BERNDT, 2001b). A região central desta figura (intervalo de 1,23 V) foi omitida para melhor visualização das reações nas placas negativa e positiva. As regiões hachuradas nos lados esquerdo e direito da Figura 4.1 representam os potenciais de equilíbrio e suas dependências com a concentração do ácido sulfúrico para os equilíbrios $Pb \rightleftharpoons PbSO_4$ (eq. 4.5) e $PbSO_4 \rightleftharpoons PbO_2$ (eq. 4.2), respectivamente. As reações de carga e descarga nas placas negativa e positiva estão representadas pelas curvas tracejadas. Estas são linhas quase verticais, pois as reações são muito rápidas mesmo para um pequeno deslocamento do potencial de equilíbrio.

A Figura 4.1 também mostra que as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio sempre ocorrem no potencial de circuito aberto das placas negativa e positiva, respectivamente. Quando estas placas são polarizadas as velocidades destas reações dependem do sobrepotencial aplicado. As reações ocorrem lentamente para baixos valores de sobrepotencial, entretanto, para valores altos as velocidades destas reações aumentam exponencialmente.

Finalmente, a Figura 4.1 mostra ainda que uma lenta reação de corrosão da grade de chumbo pode ocorrer em valores de potenciais um pouco maiores (40 a 80 mV) que o potencial do equilíbrio da reação, $PbSO_4 \rightleftharpoons PbO_2$. Para valores mais positivos, a velocidade da reação de corrosão aumenta exponencialmente com o potencial.

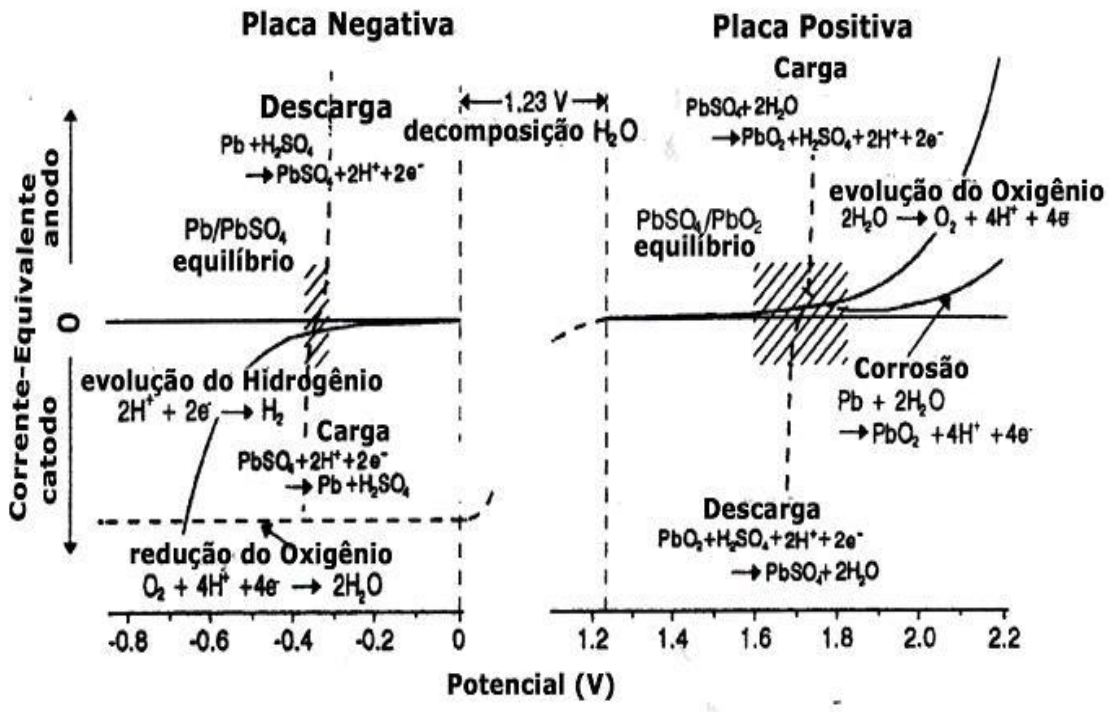


Figura 4.1: Curvas corrente-equivalente em função do potencial (*vs.* ENH) para as reações que ocorrem nas baterias chumbo-ácido (BERNDT, 2001b).

4.3- PARTE EXPERIMENTAL

4.3.1- TESTES EM LABORATÓRIO

Muitas empresas de produção de baterias chumbo-ácido costumam efetuar a formação destas baterias em lugares bastante arejados para diluir os gases gerados, mas ainda assim causam prejuízos aos seus vizinhos. Em empresas mais conscientes com a preservação do meio ambiente, os processos industriais de formação das baterias são realizados em bancadas cobertas com material resistente à corrosão. Assim, os gases gerados são coletados, lavados e neutralizados antes da sua liberação à atmosfera.

No presente trabalho, lacres de chumbo (99,97 % de pureza) foram confeccionados e utilizados para tampar os vasos das baterias chumbo-ácido durante o processo de formação. Chumbo é um material resistente ao ácido sulfúrico

e tem propriedades superficiais que auxiliam tanto o processo de condensação da névoa de solução aquosa de ácido sulfúrico quanto o processo de adsorção dos gases. A fotografia da Figura 4.2 ilustra os lacres de chumbo utilizados para tampar os vasos de baterias nos testes de laboratório.

Figura 4.2: Fotografia mostrando os lacres de chumbo desenvolvidos neste trabalho.

Para avaliar a eficiência dos lacres de chumbo, os gases gerados durante o processo de formação de baterias chumbo-ácido comerciais, lacradas ou não, foram forçados a borbulhar em um recipiente contendo água deionizada. Para tal, bandejas especialmente confeccionadas em PVC foram fixadas sobre os monoblocos de polipropileno das baterias com cola de silicone, conforme mostra a Figura 4.3. As mangueiras de silicone existentes nas extremidades destas bandejas conduziram os gases aos recipientes contendo 200 mL de água deionizada. A quantidade de ácido arrastado pelos gases foi quantificada por medidas de pH e/ou titulação com solução básica. Além dessas medidas, também foram monitoradas as massas das baterias chumbo-ácido antes e após serem submetidas ao processo de formação e a densidade da solução de ácido sulfúrico antes e após este processo. No processo

de formação, foram utilizadas baterias chumbo-ácido tipo 40 Ah. Após o preenchimento de cada vaso da bateria com 410 mL de solução de ácido sulfúrico 1.225 mg/L, esperou-se cerca de 3h para sua absorção. Em seguida, a formação da bateria foi realizada em duas etapas: (i) carga com 9 A por 10 h e tensão de corte de 16,2 V e (ii) carga com 5 A por 9 h e tensão de corte de 16,2 V. Ao final do processo de formação das baterias, as gotículas de ácido sulfúrico condensadas na bandeja e mangueiras foram lavadas com água deionizada, que foi então transferida para o recipiente com água onde os gases gerados borbulharam-na.

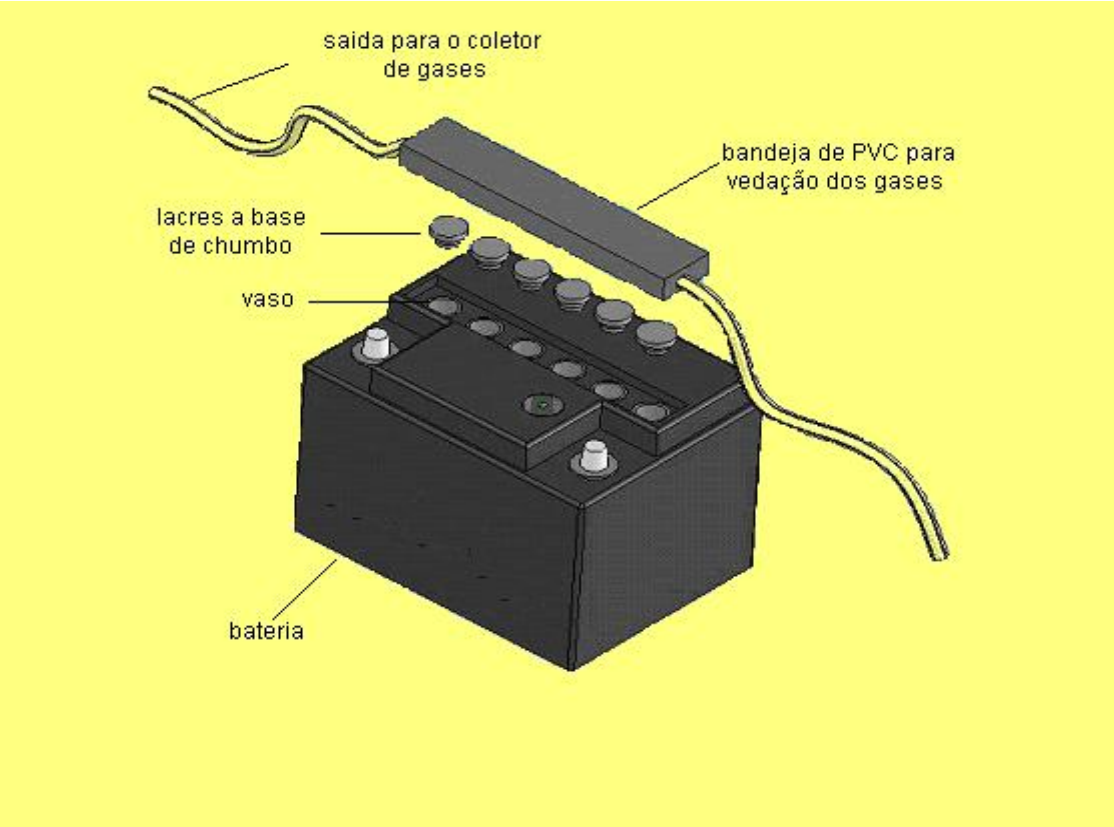


Figura 4.3**:** Montagem experimental usada para forçar os gases gerados na formação de baterias de chumbo-ácido a borbulhar em recipiente com água.

4.3.2- TESTES NA UNIDADE INDUSTRIAL DE FORMAÇÃO DESTAS BATERIAS

Após os testes em laboratório, os lacres de chumbo (99,97 % de pureza) foram utilizados numa unidade industrial para a formação de 500 mil baterias. Como cada bateria possui seis vasos, foi utilizado 3 milhões de corpos de prova de lacres

de chumbo para estes testes. A foto da Figura 4.4 mostra parte das baterias chumbo-ácido durante o processo de formação na unidade industrial.

Figura 4.4: Foto de baterias chumbo-ácido com os lacres de chumbo durante o processo de formação numa unidade industrial.

4.4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante os testes de laboratório foram feitas várias coletas de gases gerados durante o processo de formação de baterias chumbo-ácido comerciais tanto lacradas quanto não lacradas com as peças de chumbo. Como mencionado anteriormente, a quantidade de ácido sulfúrico arrastado pelos gases e coletada em água deionizada foi quantificada por medidas de pH e/ou titulação com solução básica. Os valores médios obtidos, bem como outras grandezas medidas antes e após os ensaios de laboratório estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados obtidos dos testes realizados em laboratório durante o processo de formação de baterias chumbo-ácido comerciais lacradas ou não.

Medidas efetuadas	Baterias chumbo-ácido comerciais tipo 40 Ah	
	Sem lacres de chumbo	Com lacres de chumbo
Massa da bateria sem solução de H_2SO_4 (Kg)	7,38	7,42
Massa da bateria com solução de H_2SO_4 1.225 g/L (Kg)	10,80	10,48
Massa da bateria após sua formação (Kg)	10,56	10,30
pH inicial da água deionizada do recipiente coletor	5,97	6,20
pH final da solução do recipiente coletor	1,30	2,75
Densidade da solução de H_2SO_4 após formação da bateria (g/L)	1.270 – 1.275	1.270 – 1.275
Massa de H_2SO_4 obtida nos 200 mL do recipiente coletor (g)	0,8738	0,0211

Apesar da simplicidade dos testes, vários aspectos podem ser apreciados dos resultados da Tabela 4.1. Após o processo de formação, a perda de massa das baterias lacradas (180 g) foi cerca de 33 % menor do que nas baterias não lacradas (240 g). Os valores de pH final da solução do recipiente coletor foram 2,75 e 1,30 para baterias submetidas à formação com e sem o lacre de chumbo, respectivamente. Finalmente, após o processo de formação a quantidade de H_2SO_4 obtida nos 200 mL do recipiente coletor foi 41,4 vezes menor para as baterias lacradas do que para as não lacradas.

Durante a formação de um grande número de baterias chumbo-ácido na unidade industrial observou-se dissipação de gases mesmo com o uso dos lacres de chumbo. Apesar disto, o arraste de gotículas de solução de ácido sulfúrico não foi

significativo. Além disso, o desempenho eletroquímico das baterias chumbo-ácido formadas com o lacre de chumbo foi semelhante ao das baterias formadas pelo método convencional.

Os resultados da última tabela podem ser explicados levando-se em conta a reação de recombinação dos gases oxigênio e hidrogênio gerados, durante o processo de formação das baterias, nas placas positiva e negativa, respectivamente. A equação química que representa esta reação de recombinação pode ser obtida somando-se a inversa da equação 4.6 multiplicada por dois e a equação 4.7, resultando em:

$$O_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (4.8)$$

com um potencial padrão de $E°$ = 1,23 V. A magnitude deste potencial está relacionado com a variação de energia livre de Gibbs padrão, $\Delta G°$ pela equação: $\Delta G° = - n \times F \times E°$ (BARD, 1980), onde n é o número de elétrons envolvidos na reação e F a constante de Faraday. Como os valores de n, F e $E°$ são positivos, a reação de recombinação acima apresenta um valor de $\Delta G° < 0$, sendo, portanto, termodinamicamente espontânea. Entretanto, a cinética desta reação não é favorável e exige, portanto, um catalisador. Daí o papel do chumbo nos lacres utilizados no processo de formação das baterias.

Nas últimas décadas, a reação de recombinação dos gases oxigênio e hidrogênio tem sido objeto de muitas investigações devido à necessidade de desenvolvimento de baterias chumbo-ácido de baixa manutenção (seladas ou reguladas por válvula), isto é, baterias que apresentam pouca ou nenhuma perda de água durante sua operação. Em princípio, duas metodologias foram propostas para reduzir esta perda de água (NIKOLOV *et al.*, 1990). A primeira consiste em aumentar o sobrepotencial para as reações de desprendimento de hidrogênio e oxigênio e limitar o potencial de carga da bateria a um valor menor que o de decomposição da água. A segunda consiste em promover a reação de recombinação dos gases oxigênio e hidrogênio liberados durante a operação das baterias. Isto pode ser conseguido pelo uso de catalisadores (metais nobres como platina, paládio e rutênio) na tampa da bateria (AKIRA *et al.*, 1968 e 1969; AKIO e MASAMITI, 1972 e 1973). Entretanto, dado que os gases hidrogênio e oxigênio reagem em quantidades

estequiométricas (reação puramente química), mas que durante a operação da bateria estes gases são gerados em quantidades não estequiométricas, pode levar ao aumento na pressão interna. Daí a necessidade de uma válvula na tampa da bateria para aliviá-la. Esta desvantagem e o alto custo são as principais razões dos metais nobres não serem aplicados até hoje nas indústrias de baterias.

Levando-se em conta o fato dos gases hidrogênio e oxigênio reagirem em quantidades estequiométricas durante a operação das baterias, alguns autores (NIKOLOV *et al.*, 1990, 1992a, 1992b) também propuseram utilizar eletrodos catalíticos (platina e carbeto de tungstênio) parcialmente imersos. Neste caso, os eletrodos catalíticos são conectados com as placas de chumbo e/ou dióxido de chumbo da bateria de maneira a garantir a região de potencial adequada para a ocorrência das reações de redução do oxigênio e oxidação do hidrogênio. Segundo os autores, a vantagem do carbeto de tungstênio em relação à platina é o fato de não contaminar o eletrólito com produtos do processo de dissolução parcial.

Mais recentemente, HARIPRAKASHI *et al.* (2001) utilizaram um catalisador de platina suportada em cristalitos nanométricos (15 – 25 nm) de óxido de cério (Pt 2% em átomo/CeO_2) para a reação de recombinação dos gases oxigênio e hidrogênio gerados durante a operação das baterias chumbo ácido. Segundo os autores, as baterias montadas com este catalisador e submetidas a mais de 100 ciclos de carga e descarga praticamente não apresentaram qualquer mudança no nível de eletrólito e na capacidade específica. Com base em dados de espectroscopia foto-eletrônica de raios X para o catalisador, os autores propuseram o seguinte mecanismo para a reação de recombinação de hidrogênio e oxigênio sobre Pt/CeO_2:

$$V_O^{2-:} + \tfrac{1}{2} O_2 \rightarrow O_O^{x} + 2h^{\bullet} \qquad (4.9)$$

$$Pt^{2+} + 2h^{\bullet} \rightarrow Pt^{4+} \qquad (4.10)$$

$$Pt^{4+} \text{- - -} O_O^{x} + H\text{—}H \rightarrow Pt^{2+} + V_O^{2-:} + H_2O \qquad (4.11)$$

Onde $V_O^{2-:}$ é uma vacância de oxigênio duplamente ionizada, O_O^{x} um átomo de oxigênio numa posição normal do retículo do óxido e $h^{\bullet}$ um buraco de elétron.

Até onde se sabe o chumbo ainda não foi utilizado para a reação de recombinação para a reação de recombinação dos gases oxigênio e hidrogênio gerados durante a formação ou operação das baterias chumbo-ácido. Portanto, é

importante a realização de investigações sistemáticas para elucidar o mecanismo para a reação sobre chumbo.

Finalmente, é importante ressaltar que existem outros processos eletroquímicos de produção de metais (Cu, Ni, Al etc.) que também geram gases e arrastam gotículas do eletrólito (geralmente ácido) para a atmosfera (MENACHO, *et al.*, 2004). Tal como no processo de formação das baterias chumbo-ácido, estas dificuldades ecológicas também podem ser minimizadas com a adaptação da tecnologia desenvolvida no presente trabalho.

4.5- CONCLUSÕES

A utilização do dispositivo desenvolvido no presente trabalho (lacres de chumbo) para diminuir o arraste de gotículas de ácido sulfúrico na etapa de formação de baterias chumbo-ácido foi prática, de baixo custo e ambientalmente adequada.

O dispositivo desenvolvido foi inicialmente testado numa parte do setor de formação de baterias das Indústrias Tudor – SP de Baterias Ltda. (unidade de Bauru, SP), tendo apresentado diminuição significativa do arraste de gotículas de ácido sulfúrico ao meio ambiente. Em função destes resultados e daqueles de laboratório (apresentados anteriormente), os lacres de chumbo vem sendo utilizados, hoje, em todo o processo de formação de baterias da empresa com ganhos de produção (dispensa da lavagem de gases).

O dispositivo desenvolvido também vem sendo utilizado na Indústria de Baterias Erbs Ltda. de Botuvera, SC, onde se pretende aperfeiçoá-lo aumentando a superfície de contato com os gases gerados no processo de formação das baterias chumbo-ácido.

A realização do presente trabalho contribuiu também para uma melhor compreensão do funcionamento da baterias chumbo-ácido de baixa manutenção (seladas ou reguladas por válvula – VRLA), onde a reação de desprendimento de oxigênio é favorecida na placa positiva e a de hidrogênio é limitada na placa negativa da bateria chumbo-ácido (formação a baixo sobrepotencial). O transporte do gás oxigênio para a placa negativa é favorecido pela utilização de um eletrólito imobilizado num separador de fibra de sílica (de boa porosidade) ocorrendo, com mais facilidade, a reação de redução oxigênio na superfície de chumbo poroso da

placa negativa. Assim, a gaseificação durante o processo de formação destas baterias é minimizada.

4.6- REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA

AKIO, T. & MASAMITI, T., Patente japonesa n° 48121398, 1973.

AKIO, T. & SINDZI, M., Patente japonesa n° 4827540, 1972.

AKIRA, S., MAKOTO, Y. & MASAO, M. , Patente japonesa n° 4441239, 1969.

AKIRA, S., MAKOTO, Y. & MASAO, M. , Patente japonesa n° 4368980, 1968.

BARD, A.J. & FAULKNER L.R. "Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications", Wiley, New York, 1980, p. 48.

BERNDT, D. "VRLA Batteries, Advances and Limitations". *J. Power Sources*, **154**, 509, 2006.

BERNDT, D. "Valve-Regulated Lead-Acid Batteries". *J. Power Sources*, **100**, 29, 2001b.

BERNDT, D. "Valve-Regulated Lead-Acid Batteries". *J. Power Sources*, **95**, 2, 2001a.

HARIPRAKASH, B., PARTHASARATHI, B., MARTHA, S.K., GAFFOOR, S.A., HEGDE, M.S. & SHUKLA, A.K. "Ceria-Supported Platinum as Hydrogen-Oxygen Recombinant Catalysts for Sealed Lead-Acid Batteries". *Electrochem. Solid-State Letters*, **4**, A23-A26, 2001.

MENACHO, J.M. "Environmental Challenges in Modern Hydrometallurgical Plants". *Anais em Cd da VI International Conference on Clean Technologies for the Mining Industry* - VI CTMI, Concepción, Chile, 2004. 45 p.

NIKOLOV, I., PAPAZOV, G. & NAIDENOV, V. “Activity and Corrosion of Tungsten Carbide Recombination Electrodes During Lead-Acid-Battery Operation”. *J. Power Sources*, **40**, 333, 1992a.

NIKOLOV, I., PAPAZOV, G. & NAIDENOV, V. “Performance of Tungsten Carbide Recombination Electrodes under Various Operating-Conditions”. *J. Power Sources*, **40**, 341, 1992b.

NIKOLOV, I., PAPAZOV, G., PAVLOV, T., VITANOV, T. & NAIDENOV, V. “Tungsten Carbide Electrodes for Gas Recombination in Lead/Acid Batteries”. *J. Power Sources*, **31**, 69, 1990.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1- CONCLUSÃO GERAL DO PROJETO

Aumentar o rendimento energético (faradáico) das baterias chumbo-ácido que, com as tecnologias de hoje, é ainda de aproximadamente 50%, é um aspecto que deve ser considerado para trabalhos futuros. Adicionalmente, qualquer trabalho que diminua o gasto e aumente a eficiência de qualquer uma das etapas de manufatura e seu impacto ambiental torna o produto mais competitivo. Avanços na tecnologia de reciclagem podem assim gerar inovações.

No presente projeto, os Capítulos 2, 3 e 4 trazem inovações no processo de produção, propostas e resultados de testes de desenvolvimentos que podem contribuir na melhoria da produtividade e qualidade da bateria, ou matéria prima, ainda que o rendimento faradáico do produto final tenha se mantido. Quanto ao avanço na reciclagem, os processos desenvolvidos contribuirão para dar maior competitividade através da redução do custo de recuperação do chumbo e diminuição do impacto ambiental. Cabe lembrar que o esgotamento das fontes minerais já se prenuncia, e o crescimento dos minérios urbanos (coleta seletiva de metais) induz para um conjunto de mudanças tecnológicas que deverão ocorrer. Um indício disso é o aumento do custo do chumbo, reflexo da dificuldade de produção e providências das empresas mineradoras para se enquadrar nas exigências impostas para a preservação ambiental.

Há uma diminuição de oferta de chumbo no mercado interno, tanto em termos de minério de chumbo quanto em termos de sucata de baterias exauridas, visto que o chumbo das baterias exportadas tem seu retorno vetado pela convenção internacional do Meio Ambiente (Basiléia). Assim, parcerias entre empresas de processamento de minérios e grupos de pesquisa são imprescindíveis para o desenvolvimento de métodos eficientes de recuperação de chumbo bem como do aproveitamento de resíduos gerados por esta atividade econômica.

Avanços da atividade econômica em estudo são lentos sendo que os mais importantes aconteceram entre o final da década de 80 e o início da de 90, em que foram introduzidas as baterias chumbo-ácido reguladas por válvula (popularmente denominadas de "seladas"). A principal característica destas baterias é a não necessidade de adição de água, a possibilidade de instalação na posição vertical e a baixíssima emissão de gases possibilitando a instalação junto aos equipamentos eletrônicos. Duas tecnologias são aplicadas nas baterias reguladas por válvula: Eletrólito em Gel (GEL) e Eletrólito Absorvido (AGM). Em ambas as tecnologias, o antimônio foi radicalmente eliminado e substituído por outros componentes, tais como: cálcio, estanho, prata etc.

Atualmente, as baterias reguladas por válvula são utilizadas em larga escala, principalmente no setor de Telecomunicações e estão aos poucos ganhando espaço nas aplicações típicas das baterias tradicionais.

5.1.1- CONCLUSÕES QUANTO AOS MÉTODOS ALTERNATIVOS DE PRODUÇÃO DE CHUMBO

Dois processos alternativos de recuperação e produção de chumbo foram propostos e testados neste trabalho: o de fusão alcalina e eletrohidrometalúrgico.

No processo de Fusão Alcalina, a sua implementação dependia do destino a ser dado aos sais sódicos (Na_2SO_4, Na_2SO_3 e $NaHSO_3$) para torná-la economicamente viável, a que foi permitida pela reversão dos sais sódicos para soda cáustica e enxofre. O rendimento de recuperação foi de 90,0 % produzindo chumbo a 99,74 % de pureza. O resíduo gerado está numa forma (sulfetos) que permite ainda a recuperação de outros metais com valor comercial.

No processo eletrohidrometalúrgico (EHM), o rendimento de recuperação foi de 94,0 % produzindo chumbo a 99,99 % de pureza. Entretanto, é necessário solucionar as limitações de dimensionamento do sistema de tal maneira que aumente a velocidade de recuperação/produção. Nas condições testadas, esta é limitada pela densidade de corrente cujo valor alcançável é de 200 A/m^2 devido à falta de agitação da solução contendo os elementos de interesse. Densidades de corrente acima deste valor resultaram em depósitos dendríticos de chumbo.

Para ambos os processos são necessários recursos para a montagem de plantas pilotos. Sua construção permitirá avaliar melhor outros parâmetros de produção nesta escala. Permitirá estudar também a recuperação de elementos químicos que hoje são perdidos na escoria do processo convencional e são depositados em aterros especiais que não permitirão acesso no futuro, mesmo que se encontrem formas viáveis de recuperação. Estas plantas fornecerão subsídios para a determinação das variáveis necessárias para a elaboração de projetos em escala industrial.

Tanto o sistema de fusão alcalina de chumbo como o do processo Eletrohidrometalúrgico de produção deste metal podem ser aperfeiçoados para serem utilizados na produção de outros metais baseados nos mesmos princípios.

Acredita-se que o fechamento de empresas de produção de chumbo não se deve somente às dificuldades em atender as exigências de proteção ao meio ambiente, senão que existem também deficiências tecnológicas nos processos utilizados. A causa está no conservadorismo destas empresas o que provoca uma tenaz resistência à adoção de mudanças necessárias. A análise geral da movimentação do chumbo no Brasil demonstra que o chumbo que era produzido pelas empresas fechadas foi substituído pelos produzidos pelas novas e pequenas empresas, localizadas em regiões com menor rigidez nas fiscalizações ambientais e normas de trabalho. Logo, embora seja necessária uma monitoração constante dos efluentes líquidos, sólidos e gasosos para a tranqüilidade da sociedade em geral, o cumprimento dessa tarefa é difícil e na prática as deficiências e os problemas estão sendo somente pulverizados em pequenas empresas ao invés de serem realmente solucionados.

5.1.2- CONCLUSÕES QUANTO AO ADITIVO PRECURSOR DE 4BS

A partir dos resultados do efeito do aditivo de sulfato tetrabásico de chumbo conclui-se que é um produto que pode ser utilizado imediatamente sem qualquer modificação no processo e contribuir no aprimoramento das indústrias de baterias chumbo-ácido. Além dos benefícios enumerados e demonstrados, testes de ciclagem de baterias produzidas com diferentes espessuras de grades e quantidades de aditivo confirmam a sua contribuição na vida útil do produto.

Os resultados dos ensaios da vida cíclica, já apresentados na Tabela 3.2, são também oferecidos na forma de gráfico na Figura 5.1, a seguir.

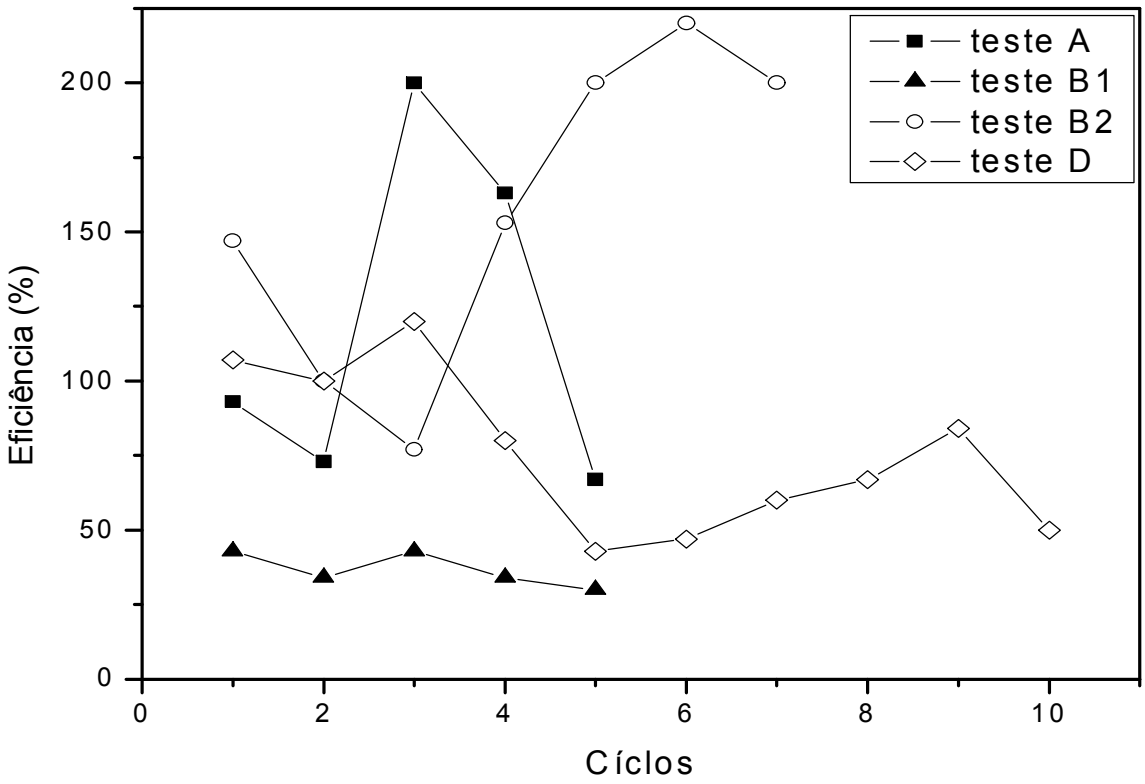


Figura 5.1: Testes de vida cíclica: Eficiência das baterias a -18°C após ciclos de carga e descarga a 65°C.

A análise da eficiência após ciclar as baterias à temperatura de 65°C mostram que as baterias montadas com grades mais finas e 0,625% de aditivo na massa positiva têm um desempenho similar ao da bateria convencional sem aditivo com grade espessa. Isso traz uma economia de 12.5% no custo da bateria. Embora a eficiência dos ciclos tenha sido superior com as placas mais grossas o retorno (devido ao defeito) das baterias com placas finas e aditivo, foi menor. Nota-se também que as baterias normais com 0,625% e 1,875% de aditivo na sua massa ativa têm vida cíclica superior, sendo que este último tem uma vida 100% maior que das baterias normais.

Outra informação importante é que a utilização do Aditivo nas massas ativas negativas não produz 4BS, pois a sua formação é impedida por outro aditivo usado

nesta massa ativa, o ligninossulfonato de sódio. Mas nos testes efetuados se comprovou que bateria produzida com o aditivo 4BS no componente ativo negativo se comporta melhor, pois aceita melhor a ação de sulfatação, ou seja, o sulfato de chumbo produzido durante a descarga é mais fino e facilita a carga da bateria.

Na análise por MEV das massas ativas obtidas com Aditivo precursor de 4BS, observa-se que não houve somente diminuição no tamanho, senão também um aumento na área de reação devido à maior micro-porosidade. Isto pode ser confirmado pela visualização das pastas com 3BS onde, embora os sulfatos formados sejam de tamanho pequeno apresentaram um alto grau de aglomeração (empacotamento).

Quanto à síntese do aditivo, em que se desenvolveu um método para a obtenção do $4PbO.PbSO_4$ a consideração necessária para a proposta numa escala industrial é a necessidade de um equipamento adequado para efetuar as reações químicas, em material apropriado resistente aos fenômenos de corrosão e abrasão pelos produtos da reação. Na medida do possível é interessante obtê-lo com propriedades e tamanho (nanométrico) desejados, o que poderia se realizar efetuando a reação dentro de um aparelho de moenda reativa em material refratário.

5.1.3- CONCLUSÕES QUANTO AO LACRE PARA A FORMAÇÃO DE BATERIAS SEM AGRESSÃO DO MEIO AMBIENTE

O dispositivo desenvolvido para suprimir o arraste de gotículas de ácido sulfúrico na etapa de formação das baterias, ou seja, os lacres de chumbo em forma de rolhas, apesar de ser simples suprimiu em 97,6% a liberação de ácido sulfúrico para a atmosfera. O sistema foi testado e aprovado tanto no laboratório como na produção. Foi empregado inicialmente numa parte do setor de carga de baterias de uma indústria em Bauru – SP, sendo hoje utilizadas em toda a produção de baterias desta empresa. Devido ao pequeno tamanho das moléculas de gás a vedação das baterias não é perfeita, mas a emissão de ácido sulfúrico foi substancialmente suprimida dispensando a lavagem de gases. O sistema está também sendo utilizado numa indústria de baterias em Santa Catarina onde se pretende aperfeiçoar o lacre de chumbo para fornecer maior superfície de contato com os gases gerados.

O estudo da geração de gases nas baterias chumbo-ácido contribuiu também para a compreensão do funcionamento e das vantagens das baterias reguladas por válvulas (bVRLA). Sua formação é feita à baixa voltagem para controlar a geração de hidrogênio na placa negativa em detrimento da geração do oxigênio na placa positiva que é favorecida. Uma vez que o transporte do gás oxigênio para o eletrodo negativo, através do eletrólito imobilizado num separador de fibra de sílica ou num gel com boa porosidade, ocorre com facilidade, bem como as reações químicas entre oxigênio e chumbo na placa negativa, estas baterias têm a libertação de gases minimizada.

Juntamente com o aperfeiçoamento do lacre notou-se também que é importante desenvolver ligas de chumbo para as grades numa composição que iniba a decomposição da água. As ligas a base de chumbo-cálcio, produzidas pelo processo convencional ou pelo método de eletrodeposição na forma de finas camadas com depósitos internos de cobre é de grande interesse.

5.2- CONSIDERAÇÕES FINAIS

Devido ao fato do Aditivo (comercial) precursor de massas com 4BS de tamanho pequeno ter proporcionado bons resultados (aumento do tempo de vida e diminuição das devoluções) ele está sendo empregado em baterias comercializadas. A produção de baterias para pequenos veículos elétricos, como carros para transporte em campos de Golfe, em empresa de São Paulo já é produzido com este aditivo em função dos resultados deste trabalho. Foi também usado em lotes de 1200 baterias automotivas que se encontram em funcionamento há mais de um ano (o período de garantia é de no máximo 18 meses). Após esses resultados, a empresa aplicou-o também em baterias especiais que demandam descarga profunda e nas baterias para armazenamento de energia captada por sistemas fotovoltáicos. Os resultados disso ainda estão em coleta, ressaltando que já cumpriu o período de garantia.

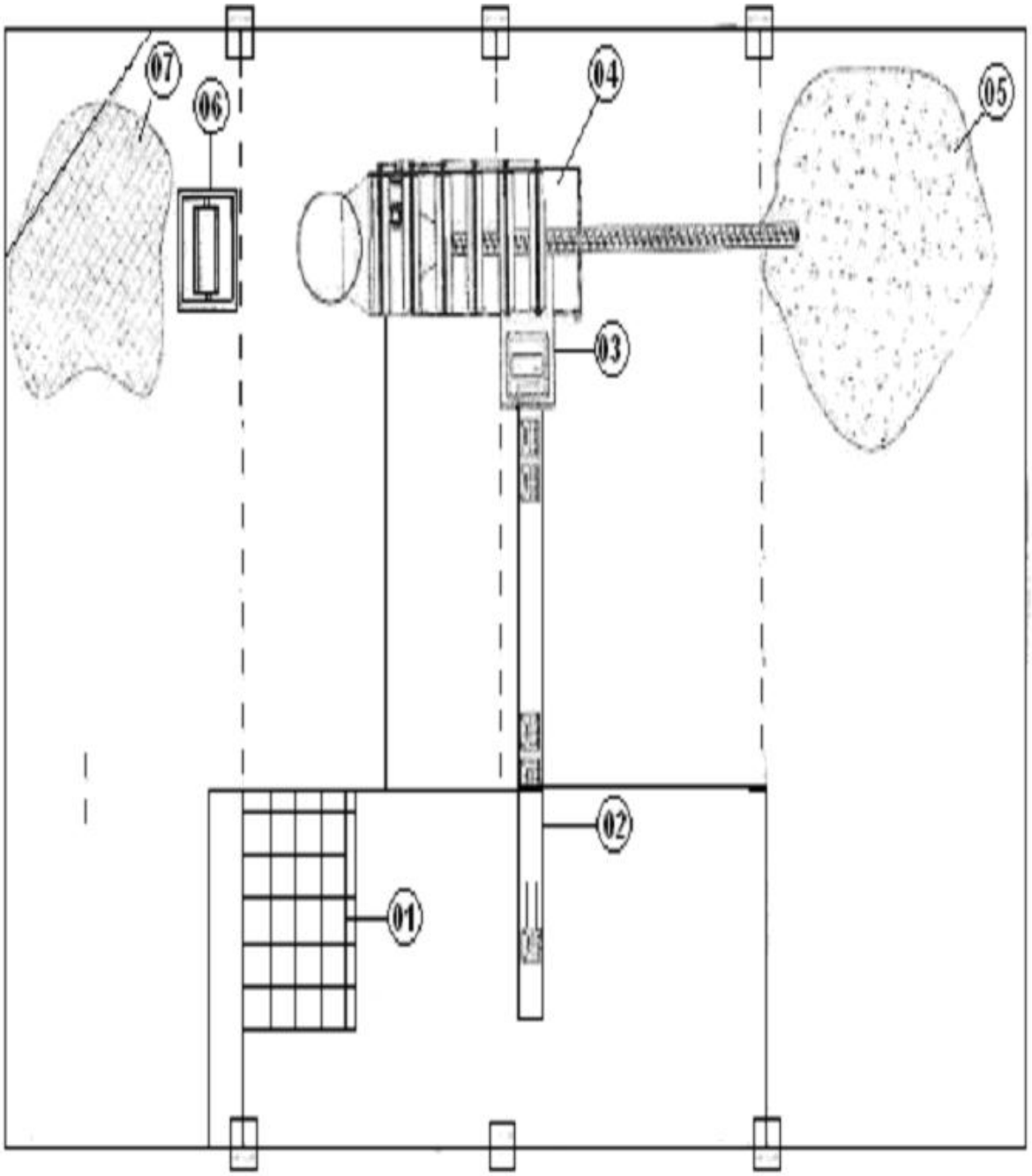
Apesar da resistência desse setor industrial em relação às mudanças, uma empresa em Santa Catarina aceitou implementar os conhecimentos apresentados nessa tese. Iniciou-se assim a implementação de uma planta de separação dos

componentes da sucata de baterias, que será explicada adiante. Os próximos passos serão: colocar em funcionamento uma planta piloto para a produção de chumbo por técnicas alternativas; uma planta piloto para a produção do aditivo e utilização e aplicação dos conceitos estudados na produção de baterias tipo VRLA para motocicletas.

A planta para a preparação de sucatas foi projetada no início de parceria com a empresa. Os detalhes do projeto encontram-se na Figura 5.2. O custo dessa planta foi um terço do comercialmente disponível. A preparação inicia-se pela separação da solução de ácido sulfúrico. Logo após, se efetua a moenda da parte seca com moinho de martelos, que aproveitando a diferença de peso específico, separa-se o polipropileno, que é menos denso que a água, após o que é enviado para a nova moenda, lavado e embalado. Do fundo do compartimento do tanque separador é retirada a mistura de chumbo moído, massas ativas e separador mediante sistema de rosca sem fim. Este material é então misturado com carvão e cavaco de ferro, deixando-o por um tempo para secagem e reação preliminar para então alimentar o forno de produção de chumbo. As diferenças com o sistema explicitado no Capitulo 2 (Figuras 2.2 e 2.3) foram para torná-lo um sistema mais prático, que com pequeno investimento proporcionou o balanceamento mais adequado dos materiais obtidos. Por exemplo, no sistema construído não existe armazenagem de separadores, pois é alimentado junto com a mistura (compostos de chumbo, carvão e cavaco de ferro) para que atue como combustível (poliolefinas e o óleo mineral) e escorificante (sílica) no forno. O novo sistema pode ser apreciado nos diagramas das Figuras 5.2 e 5.3.

Cabe assinalar que estas mudanças aliviaram o fluxo de caixa da empresa correspondente ao aumento da produção de chumbo em 32,0 %, provocando a necessidade de montar um plano estratégico para obter a sucatas de bateria adicional para atender o aumento na capacidade de produção. Neste plano inclui a utilização de resíduos de minérios de extração de outros metais ou minerais juntamente com a matéria prima atualmente empregada. Para esta atividade deverá ser traçada uma parceria internacional.

Ainda dentro da concepção de minimizar o gasto de energia e degradação do ambiente, está a idéia de utilizar energia solar para secar o material moído, mediante a utilização de espelhos côncavos, para centrar o fluxo de energia luminosa na sucata moída.



Legenda

1- Depósito de bateria
2- Esteira com serra
3- Moinho de martelo
4- Tanque separador
5- Depósito de materiais moídos
6- Moinho para plástico
7- Depósito de plástico

Figura 5.2: Representação de sistema de preparação de sucata de bateria.

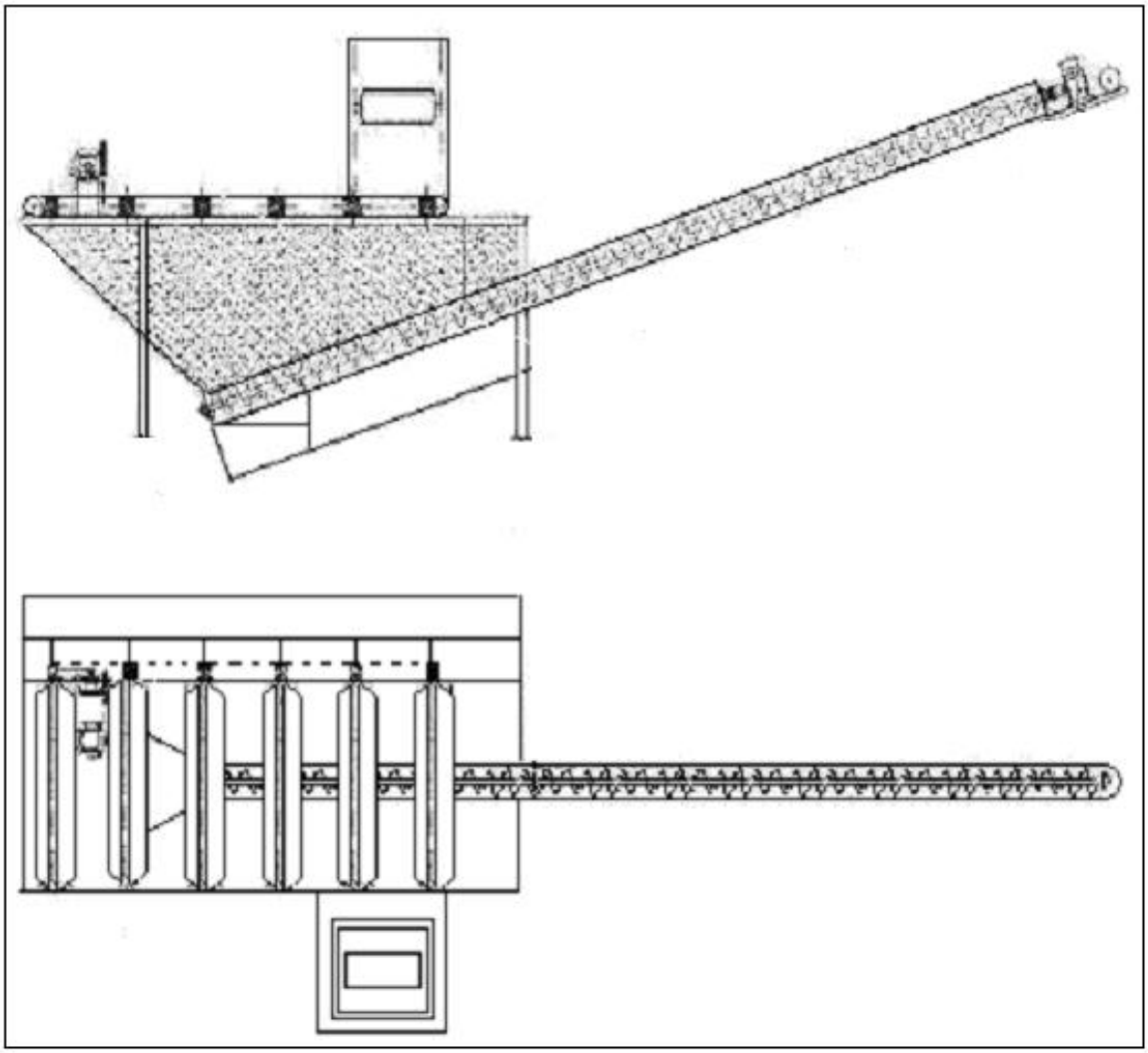


Figura 5.3: Outra vista de uma parte do sistema de preparação de sucata em uma empresa em Santa Catarina.

A esteira de transporte de sucata de baterias automotivas ao moinho de martelo tem na sua parte inferior um conjunto de serras que rasga os monoblocos, o que permite esvaziar a solução de ácido sulfúrico e enviá-la para um tanque, de onde é transferida para a estação de tratamento de efluentes, ETE. Efluentes líquidos vindos de outros setores da indústria podem ser racionalmente juntados para a otimização deste tratamento.

Os efluentes líquidos são tratados com polieletrólito de código comercial W 1280, que provoca a redução e sedimentação de impurezas metálicas. Após filtragem do material decantado a solução é neutralizada com cal obtendo-se sulfato de cálcio (Gesso) que é mais um produto a ser comercializado. A Tabela 5.1 mostra a composição do efluente após cada tratamento.

Tabela 5.1: Composição do efluente ácido, segundo espectrofotometria de absorção atômica, após tratamentos.

	Solução sem tratamento.	**Solução após filtração.**	**Solução após Neutralização.**	**Gesso a ser comercializado.**
Chumbo	11,3 ppm	1,7 ppm	0,1 ppm	100 ppm
Ferro	146 ppm	28 ppm	0,5	700 ppm
Cobre	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
Mercúrio	Ausente	Ausente	Ausente	Ausente
pH	0	0	8	-

Após a neutralização a solução pode retornar ao processo ou descartada, pois está dentro das especificações exigidas pelos órgãos de Proteção ao Meio Ambiente (Tabela 2.2). O gesso obtido está levemente acima quanto ao seu conteúdo de chumbo, que é de 70 ppm (teor exigido por um dos principais produtores de cimento). Entretanto, algumas alterações poderão ser feitas no processo, como por exemplo, otimizar a filtragem da solução ácida.

A possibilidade de tratamento de efluentes e a comercialização do gesso garantirão um ingresso financeiro que pode apoiar um conjunto de estudos planejados (elencados anteriormente).

Motiva também a submeter projetos aos órgãos federais e estaduais que tem nos seus editais as líneas para financiar projetos em inovação tecnológica e de parceria empresa – universidade.

5.2.1- PROPOSTA DE PROJETOS FUTUROS

Prevêem-se como temas interessantes para trabalhos futuros, que colaborarão com este setor industrial:

I) PRODUÇÃO DE CÁLCIO E AS SUAS LIGAS

RESUMO DO PROJETO

A produção mundial de cálcio é de 5.000 toneladas / ano, sendo que a metade é produzida pela Pfizer nos Estados Unidos e o restante, por outros

produtores como Timminco Ltd. no Canadá e a Sociéte Electrométallurgie Du Planet da França. O método mais utilizado é a eletrólise de cloreto de cálcio fundido e, atualmente, o método aluminotérmico que consiste na redução térmica do cal pulverizado com alumínio em pó. As matérias primas são misturadas, briquetadas e colocadas em reatores a 1200 °C. A redução procede pela seguinte reação:

$$6\ CaO + 2\ Al \rightarrow 3\ Ca + 3\ CaO.Al_2O_3 \qquad (5.1)$$

É efetuado sob vácuo dinâmico de 0,1 Pascal e o cálcio é removido da reação por condensação para promover a reação. A purificação é feita por destilação [Kirk – Othmer, 1978].

A importação nacional de cálcio é de 250 toneladas / ano [Banco do Brasil, 2004].

Devido à alta estabilidade termodinâmica do óxido de cálcio (Energia livre de Gibbs da oxidação: -600 kJ / mol) este metal é utilizado para redução de outros óxidos estáveis, permitindo o refino de metais tais como; aços, neodímio, urânio, plutônio e outros da série dos Lantanídeos e Actinídeos.

A indústria de baterias está em processo de mudança do componente que agrega a grade (suporte do material ativo), de uma liga chumbo-antimônio para liga chumbo cálcio, o que permite a produção de baterias seladas livre de desprendimento de gases com arraste de gotículas de ácido. Para isto utiliza atualmente a quantidade de 3.000 kg / mês de liga cálcio-alumínio. Assim, os objetivos desse projeto seriam:

- Aperfeiçoar um sistema de produção eletroquímica de liga chumbo-cálcio avaliando a viabilidade técnico-econômica para a produção de cálcio metálico por refino eletrolítico da liga chumbo-cálcio obtida.
- Procurar eletrólito de líquido iônico que permita produzir cálcio e ligas cálcio-alumínio a temperatura ambiente.

II) A PRODUÇÃO DO ADITIVO SULFATO TETRABÁSICO DE CHUMBO

RESUMO DO PROJETO

Os grupos Penox e Hammond detêm a produção mundial desse aditivo. O aditivo, quando utilizado corretamente nas massas ativas das baterias chumbo-ácido, proporciona as seguintes vantagens:

- Reduz o tempo de cura das placas;
- Consome menos energia na formação das baterias;
- Melhora o desempenho das baterias;
- Diminui a perda de capacidade durante a ciclagem;
- Aumenta o tempo de vida das baterias.

No Brasil, o aditivo está sendo testado por várias empresas nacionais, mas utilizado em nível industrial somente por duas empresas na linha de baterias especiais como: baterias para veículos elétricos e baterias completamente seladas cuja pressão interna é regulada por válvulas (baterias tipo VRLA).

Os objetivos específicos deste projeto serão:

- Procurar uma técnica alternativa prática para produzir um sulfato tetrabásico de chumbo de tamanho nanómetrico.

III) A PRODUÇÃO DE BATERIAS REGULADA POR VÁLVULAS

RESUMO DO PROJETO

A bateria regulada por válvula (bVRLA) é considerada a de última geração. Possui a mesma composição da bateria ventilada, no entanto, o ácido sulfúrico (eletrólito) não se encontra na forma líquida, sendo mantido imobilizado por uma matriz gelatinosa ou por meio de separador a base de microfibra de vidro [BERNDT, D., 2001].

A produção de baterias motociclísticas tipo VRLA já é uma realidade, entretanto, ainda temos que importar o nano-precursor de 4BS. O objetivo deste projeto seria então:

- Utilizar aditivo nacional na produção destas baterias.

- Aumentar a quantidade de baterias comercializadas produzindo baterias VRLA de maior capacidade para aplicações estacionárias, como em *no-break* e iluminação de emergência.

Este desenvolvimento contribuirá na formação de profissionais em áreas estratégicas e diminuirá a dependência aos produtos importados.

IV) A COMPARAÇÃO DE BATERIA VRLA COM PROTÓTIPOS DE BATERIAS EM FLUXO: UMA VISUALIZAÇÃO DA FORMA ORIGINAL DE ENERGIA.

RESUMO DO PROJETO

Tem-se notado um crescimento de tecnologias incipientes de acumulação de energia com razoável potencial de utilização em veículos elétricos, tais como:

a) Baterias reguladas por válvulas, (bVRLA);
b) Baterias em fluxo utilizando a eletroquímica do vanádio (V) (BF – V) e
c) Baterias em fluxo utilizando a eletroquímica do chumbo (Pb) (BF – Pb).

Nas baterias em fluxo de vanádio, a energia é produzida através da oxidação de V^{2+} para V^{3+} no anodo e redução de V^{5+} para V^{4+} no catodo, em fase aquosa. O anólito e católito são armazenados num reservatório e bombeados (fluxo) constantemente durante a descarga o que promove vantagens como a baixa polarização de concentração.

Pesquisadores descreveram a química, eletroquímica e desempenho de uma BF-Pb [Pletcher D., et al., 2004], baseado em reações de chumbo(II) em ácido metano-sulfônico. As reações de eletrodo são:

Eletrodo positivo: $Pb^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons PbO_2 + 4H^+ + 2e^-$ (5.2)

Eletrodo negativo: $Pb^{2+} + 2\,e^- \rightleftharpoons Pb$ (5.3)

O sistema difere da bateria chumbo - ácido convencional pois o eletrólito é solução aquosa de ácido metano-sulfônico no que o chumbo(II) é altamente solúvel. Este sistema de bateria difere também das outras baterias de fluxo pois requer somente um eletrólito, ou seja não requer membrana separadora, o que reduz consideravelmente o custo.

No geral, as principais vantagens das baterias em fluxo comparadas com as baterias convencionais são que: não existe a contaminação do eletrólito, pois são íons do mesmo elemento sendo a vida útil do eletrólito indefinida e, a vida do sistema é em torno de cinco anos requerendo somente a troca de eletrodos. Para aumentar a capacidade elétrica é necessário somente aumentar o volume do reservatório e um ajuste nas quantidades e concentrações [RYDH C. J., - 1999].

Os vários projetos em sistema de acumulação de energia em BF-V [SKILLAS_KAZACOS M., - 1991] tentam aperfeiçoá-lo diminuindo custos, tempo de carga, impacto ambiental e melhorar a habilidade de receber e entregar cargas, ciclos de vida etc.

Propõe-se como objetivo do projeto dominar a tecnologia de acumulação de energia BF através das seguintes atividades:

- realizar a engenharia reversa do sistema;
- dimensionar e projetar protótipos de “bVRLA”, “BF – V” e “BF – Pb”, em tamanhos que equivalem àquelas baterias de capacidade de, por exemplo, 100Ah;
- adquirir materiais e componentes necessários para a montagem dos protótipos;
- analisar os resultados bem como definir a melhor alternativa para o Brasil;
- e, numa etapa posterior, obter componentes e BF nacional.

Este desenvolvimento contribuirá na formação de profissionais em áreas estratégicas e diversificação da matriz energética nacional bem como diminuirá a dependência a produtos importados.

5.3- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

BANCO DO BRASIL, “Núcleo de Apoio a Negócios Internacionais”, Riberão Preto – SP. – Brasil.

BERNDT, D. “Valve-Regulated Lead-Acid Batteries”. *J. Power Sources*, **100**, 29, 2001.

KIRK – OTHMER, “Calcium and Calcium Alloys”, Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 3d ed., 1978, pp 412-421.

PLETCHER D., et al.,” A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) – Flow cell studies”, Phys. Chem Phys (2004) 1773-1778.

PLETCHER D*., et al.,” A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead (II) – Preliminary studies”, Phys. Chem Phys (2004) 1779-1785.

RYDH C. J., “Environmental assessment of vanadium redox and lead acid batteries for stationary energy storage”, Journal of power Sources, 80 (1999) 21-29.

SKILLAS_KAZACOS M., “Characteristics and performance of 1 kW UNSW vanadium redox battery”, Journal of power Sources, 35 (1991) 399-404.