

TESE DEFENDIDA POR Iraci Pereira
Machado E APROVADA P
COMISSÃO JULGADORA EM 27/02/2002
Waldir Antonio Bizzo
ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo

Autora: Iraci Pereira Machado

Orientador: Waldir Antonio Bizzo

17/2002

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS**

Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo

Autora: Iraci Pereira Machado

Orientador: Waldir Antonio Bizzo

Curso: Engenharia Mecânica

Área de Concentração: Térmica e Fluidos

Dissertação de Mestrado apresentada à comissão de Pós Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2002

SP – Brasil

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

MACHADO
MIBa
Machado, Iraci Pereira

Avaliação ambiental do processo de reciclagem de
chumbo / Iraci Pereira Machado.--Campinas, SP: [s.n.],
2002.

Orientador: Waldir Antonio Bizzo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Metais - Reaproveitamento. 2. Resíduos
industriais - Aspectos ambientais. 3. Chumbo -
Metalurgia. I. Bizzo, Waldir Antonio. II. Universidade
Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
Mecânica. III. Título.

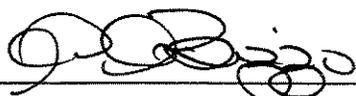
**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÉRMICA E FLUIDOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo

Autora: Iraci Pereira Machado

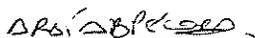
Orientador: Waldir Antonio Bizzo



Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo, Presidente
FEM - UNICAMP



Dr. Eduardo Antonio Licco
Consultor de Empresas



Profa. Dra. Arai Augusta Bernardéz Pécora
FEM - UNICAMP

Campinas, 27 de Fevereiro de 2002

Dedicatória:

Dedico esta conquista aos meus queridos esposo e filho

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que, de formas diversas, foram importantes para a realização deste trabalho, sobretudo:

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo incentivo ao desenvolvimento deste estudo.

À Fundação de Amparo à pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pelo apoio financeiro prestado à este estudo.

Ao Prof. Dr. Waldir Antonio Bizzo, pela orientação deste trabalho e pela confiança que depositou em mim.

Aos professores Drs. Araí Augusta Bernardéz Pécora e Eduardo Antonio Licco, que muito me honraram com suas participações na banca examinadora.

Aos Professores Drs. Arsênio Oswaldo Sevá e Rodney Bertazolli, pelas valiosas sugestões conferidas em meu exame de qualificação.

À Sumesa Sulina de Metais S/A pelas informações cedidas e principalmente aos Srs Remy Faé Gomes e Roni Faé Gomes, muito obrigada pelo apoio e atenção dispensada a este trabalho. Também ao Eng. Everton Vargas Andrade pela colaboração prestada.

À Tamarana Metais S/A, pelas informações prestadas, especialmente ao Sr Joel Lagos por proporcionar uma visita de grande proveito.

À Tonolli do Brasil pela visita técnica permitida e ao Sr. Rui Inácio Marchetto pela atenção dispensada.

Ao Laboratório de Toxicologia do Centro de Controle de Intoxicações - HC - Unicamp pelas bibliografias cedidas e, em especial, à Paula Cristiane Soubhia pela receptividade e as informações fornecidas.

Aos funcionários da Biblioteca da Área de Engenharia (BAE) pela atenção dispensada, sempre.

Aos funcionários da Seção de Informática da Faculdade de Engenharia Mecânica (SIFEM), pelo apoio computacional.

Aos funcionários da Oficina Mecânica, Luiz Zanaga, Luiz Gama e Jefferson Antônio de Souza pelo auxílio prestado durante esses anos.

À secretária do Departamento de Engenharia Térmica e Fluidos (DETF), Cleusa Vasconcelos. Obrigada pelo carinho e dedicação que me ofertou a cada dia desses dois anos.

Ao secretário do Departamento de Energia, José Rodrigues de Oliveira, que sempre me transmitiu confiança.

Ao amigo e funcionário da Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM), Jonas Roberto, pela atenção dispensada.

Agradecimentos Especiais

Ao meu filho Tomás, muito obrigado pelo carinho e pela compreensão nas inúmeras horas de ausência.

Ao meu esposo Aldionso, pelas várias leituras e sugestões e, principalmente, por estar sempre do meu lado.

Aos meus pais Horácio e Maria, pelo amor e carinho que me cercam.

Às minhas queridas irmãs Mada, Maria, Guida e Cema. Obrigada por toda a ajuda que recebi durante esses anos. É um grande privilégio contar com o apoio incondicional de todas vocês.

Aos meus queridos: Ephraim, Teresinha, Nis, Paulo, Águida, Vinícius e Paula. Sinto-me honrada por fazer parte desta família.

Aos meus sobrinhos que, cada um do seu jeito, trazem muitas alegrias a minha vida. Tenho grande orgulho de todos vocês.

À minha eterna amiga Édna Santiago Benta. Não teria palavras para agradecer toda a sua ajuda neste trabalho. Minha companheira de todas as horas, “básico”, sentirei muitas saudades.

Ao meu grande amigo Guilherme Rosário dos Santos, parceiro nas dificuldades, fiel companheiro de laboratório e que, sempre, “já sabe”.

Às minhas amigas Maria Helena Piazzeta e Elisabete Generoso Zago, pela nossa amizade e companheirismo de tantos anos.

À minha amiga Lourdes Ferreira Pimpão, pelas inúmeras sessões de conversa, através das quais aprendi muito sobre o comportamento humano.

Às irmãzinhas Ra e Ré, por todo otimismo, calma e amizade que me concederam nestes últimos semestres.

Aos amigos José Jeronimo Teixeira, Andréia Fabi e Marcos de Souza pela cumplicidade, solidariedade e otimismo.

Aos amigos do DETF, Júlio César Dainezi de Oliveira, Maria das Graças Enrique da Silva, Paulo Lenço, Fernando Luis Pacheco de Resende, Rogério Monteiro e Jorge Recarte Henríquez, pelos bons momentos que passamos juntos.

Ao maior grupo de amigas que jamais tive e que, por ironia, encontrei na Faculdade de Engenharia Mecânica: Ana Leda Bertoncini Simões, Andréia Fabi, Cleusa Vasconcelos, Edna Santiago Benta, Eliane Grigoletto, Maria das Graças Enrique da Silva, Raquel Andrade e Renata Andrade. Saibam que todas vocês são muito especiais para mim.

Um povo que não tem cultura, não reconhece seu meio ambiente, sendo, portanto, incapaz de respeitá-lo e protegê-lo.

Fábio Magalhães

Resumo

O chumbo é o quinto metal mais utilizado na indústria. É empregado principalmente na fabricação de baterias ácidas. Sua reciclagem é feita devido à escassez do mesmo nas jazidas existentes, além da preocupação com o meio ambiente. Os resíduos contendo chumbo são classificados segundo a norma brasileira de resíduos (NBR-1004) como perigosos. O processo de reciclagem é constituído por duas fases: separação dos componentes da bateria ácida de chumbo e fusão do metal em fornos de redução. Este trabalho realizou uma avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo utilizado em três unidades de reciclagem no Brasil. Para atingi-lo, foram desmontadas baterias e seus componentes analisados com o intuito de caracterizar o material a ser reciclado. Também foram feitas visitas a recicladoras para coleta de dados, que proporcionou o levantamento de alguns índices ambientais e de consumo de insumos. Os principais fatores potenciais de contaminação ambiental identificados foram a emissão de material particulado contendo chumbo e a formação de escória também contaminada pelo mesmo metal. O resultado da caracterização das baterias e a análise dos dados obtidos nas visitas mostram que a reciclagem de chumbo é uma fonte potencial de poluição ambiental. O controle do processo de reciclagem deve ser rigoroso para se atingir padrões ambientais aceitáveis e a necessidade de muitos equipamentos de controle ambiental contribui de forma significativa para um elevado custo do processo.

Abstract

Lead is the fifth metal more used in industry. It is employed mainly in the acid batteries production. Its recycling is made due to its shortage in the existent beds, besides environment concern. The residues containing lead are classified according to the Brazilian pattern of residues (NBR-1004) as dangerous. The recycling process is made up by two steps: lead-acid battery components separation and metal smelting in reduction kiln. This work performed an environmental evaluation of the brazilian lead recycling process in three recycling units at Brazil. To reach it, batteries were dismantled and its components analyzed in order to feature the material to be recycled. Besides, visits were paid to the recycling industries for data collection that provided some environmental indexes data and the inputs consumption. The main environmental potency factors contamination identified were the particle emission containing lead and the contaminated slag formation by the same metal. The batteries characterization results and the visits obtained data analysis show that the lead recycling is a potential source of environmental pollution. The recycling process control must be rigorous to reach acceptable environmental limits and the need of many control environmental equipments contributes in a significant way to rise the recycling process cost.

Índice

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xvi
1 Introdução	1
2 O Chumbo	3
2.1 Propriedades do Chumbo.....	4
2.1.1 Utilização.....	8
2.2 Tipos de Chumbo	9
2.2.1 Chumbo Primário.....	9
2.2.2 Chumbo Secundário.....	15
2.3 Baterias Ácidas de Chumbo.....	15
2.4 Ocorrência no Brasil.....	22
3 O Chumbo e o Meio Ambiente.....	28
3.1 Chumbo no Meio Ambiente	29
3.2 Emissões	30
3.2.1 Emissões na Produção de Chumbo Primário.....	31
3.2.2 Emissões na Produção de Chumbo Secundário.....	31
3.3 Toxicologia	32
3.3.1 Chumbo nos Seres Vivos	32
3.3.2 Vias de Penetração, Absorção e Distribuição.....	35
3.3.3 Controle da Exposição e Técnicas de Prevenção da Intoxicação.....	40
4 Reciclagem de Chumbo	44
4.1 Metalurgia do Chumbo.....	45
4.1.1 Pirometalurgia do Chumbo.....	47

4.2	Processo de Reciclagem de Chumbo.....	49
4.2.1	Separação dos Componentes da Bateria.....	49
4.2.2	Fundição de Chumbo	50
4.2.3	Fornos de Reciclagem.....	54
4.2.4	Tratamento do Efluente Gasoso.....	61
4.2.5	Refino de Chumbo.....	62
5	Caracterização da Bateria Usada	64
5.1	Análise Imediata.....	64
5.2	Poder Calorífico	65
5.3	Cromatografia Gasosa	65
5.4	Espectrofotometria de Absorção Atômica.....	66
5.5	Material Analisado e Resultados.....	66
5.5.1	Análise do Ácido Sulfúrico	66
5.5.2	Análise das Grelhas.....	67
5.5.3	Análise da Pasta.....	68
5.5.4	Análise do envelope separador de Polietileno.....	68
6	Visitas às Plantas Industriais de Reciclagem de Chumbo.....	71
6.1	Sumesa Sulina de Metais S/A.....	71
6.2	Tamarana Metais.....	74
6.3	Tonolli do Brasil.....	77
7	Dados Obtidos nas Visitas.....	80
7.1	Análise de matéria-prima.....	80
7.2	Análise de carvão vegetal.....	81
7.3	Consumo de insumos.....	82
7.4	Análise de escória.....	84
7.5	Água do lavador de gases	85
7.6	Análise de chaminé	86
8	Análise dos Processos Estudados	88

8.1 Coleta de baterias	88
8.2 Recebimento de baterias	89
8.2.1 Recebimento	89
8.2.2 Descarregamento	90
8.2.3 Armazenamento	90
8.3 Separação	90
8.4 Armazenamento de Matéria Prima	91
8.5 Fornos	91
8.6 Refino	92
8.7 Coleta e tratamento de Efluentes líquidos	93
8.8 Escória	93
8.9 Equipamentos de segurança pessoal	94
9 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros	95

Lista de Figuras

Figura 1 - Comparação entre a obtenção de chumbo por extração mineral e por reciclagem (Winckel e Rice, 1998)	16
Figura 2 Esquema dos componentes da bateria ácida de chumbo (Abinee, 2001).	18
Figura 3 - Toxicocinética do Chumbo (Siqueira, sem data)	37
Figura 4 - Esquema da redução de chumbo secundário (Jolly e Rhin, 1994)	50
Figura 5 - Esquema de um forno vertical (EPA, 1998)	55
Figura 6 - Esquema de um forno revérbero (EPA, 1998)	56
Figura 7 - Esquema de um forno elétrico (EPA, 1998)	57
Figura 8 - Esquema de um forno rotativo (EPA, 1998)	59
Figura 9 - Separação hidráulica de baterias de chumbo-ácido	71
Figura 10 - Esquema da Estação de Tratamento de Efluentes utilizada pela empresa Sumesa Sulina de Metais	74

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Características físicas e químicas do chumbo	5
Tabela 2 - Utilização de chumbo em ligas e compostos	10
Tabela 3 - Histórico da Bateria de chumbo-ácido	17
Tabela 4 - Reserva mundial de chumbo mineral em 2000	23
Tabela 5 - Reservas brasileira de chumbo em 1999	23
Tabela 6 - Produção de chumbo no Brasil (t)	24
Tabela 7 - Consumo Aparente de Chumbo no Brasil (t)	24
Tabela 8 - Importação brasileira de chumbo (t)	24
Tabela 9 - Exportação brasileira de chumbo (t)	25
Tabela 10 - Países dos quais o Brasil importou chumbo em 2000	25
Tabela 11 - Países aos quais o Brasil exportou chumbo em 2000	25
Tabela 12 - Tipos de autoveículos e suas respectivas quantidades	26
Tabela 13 - Tipos de autoveículos e as quantidades médias de chumbo de suas respectivas baterias	26
Tabela 14 - Quantidades de chumbo na frota automotiva brasileira	26
Tabela 15 - Limite máximo permitido de chumbo em vegetais destinados ao consumo humano	33
Tabela 16 - Limite máximo permitido de chumbo em carnes destinadas ao consumo humano	34
Tabela 17 - Parâmetros biológicos ocupacionais	42
Tabela 18 - Composição média de uma bateria de chumbo-ácido para automóveis	44
Tabela 19 - Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo	53
Tabela 20 - Carga típica para recuperação de chumbo	58
Tabela 21 - Análise do ácido sulfúrico por espectrofotometria de absorção atômica	66
Tabela 22 - Medidas espectrofotométricas das grelhas	67

Tabela 23 - Análise espectrofotométrica da pasta	67
Tabela 24 - Caracterização dos envelopes separadores	68
Tabela 25 Análise espectrofotométrica das cinzas dos envelopes separadores de polietileno	68
Tabela 26 - Caracterizações típicas de alguns combustíveis sólidos	69
Tabela 27 - Características de uma matéria-prima típica a ser processada	79
Tabela 28 - Caracterização do carvão vegetal utilizado em fornos de redução	80
Tabela 29 - Dados típicos de carvão vegetal obtidos na literatura (b.s.)	80
Tabela 30 – Composição elementar de carvão vegetal típico	81
Tabela 31 - Consumo mensal de Insumos para a produção de chumbo	81
Tabela 32 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da pasta	82
Tabela 33 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da grelha	82
Tabela 34 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da placa	82
Tabela 35 – Consumo de insumos para a produção de chumbo utilizando-se grelha + pasta	82
Tabela 36 - Caracterização de uma escória típica de forno de redução de chumbo secundário	83
Tabela 37 - Composição química de uma escória típica	84
Tabela 38 - Análise cromatográfica da água do lavador de gases	84
Tabela 39 - Análise típica de chaminé para um forno com capacidade nominal de 4000 kg de chumbo produzido, com tempo de batelada de 6 a 8 horas	85
Tabela 40 – Análise típica de chaminé para um forno com capacidade nominal de 5000 kg de chumbo produzido, com tempo de batelada de 6 a 8 horas	86
Tabela 41– Fatores de emissão para fornos de reciclagem de chumbo tipo rotativos	86

Capítulo 1

Introdução

Há hoje crescente conscientização mundial pela implantação de políticas que compatibilizem o atual modelo de desenvolvimento econômico com uma efetiva manutenção da qualidade ambiental, revertendo o quadro de degradação ambiental existente. Tem-se cada vez mais reconhecido que muitas ações e projetos podem causar impactos ambientais prejudiciais, os quais devem ser evitados.

A sociedade industrializada produz, na maioria das suas atividades, resíduos na forma de sólidos, líquidos e gases, que afetam o equilíbrio do meio ambiente, bem como a qualidade de vida e a saúde humana. Atualmente, um dos resíduos de maior preocupação é o gerado pelo manuseio do chumbo, que possui alto grau toxicológico em, praticamente, todas as suas composições químicas.

O chumbo pertence ao grupo dos metais pesados e é introduzido no organismo animal através da inspiração e ingestão. Depois de absorvido, o chumbo segue o metabolismo do cálcio, competindo com este, se depositando nos tecidos corpóreos, preferencialmente nos ossos e causando uma doença denominada Saturnismo ou Plumbismo. Apesar de qualquer ser vivo estar suscetível ao Saturnismo, essa doença é tipicamente ocupacional e compromete o funcionamento dos rins, sistema nervoso e produção de hemoglobinas, além de outros efeitos.

A reciclagem de chumbo teve início com o objetivo de reaproveitar este resíduo metálico como matéria-prima. A viabilidade da reciclagem desse metal tem sustentação na crescente escassez dos recursos naturais, complementando assim a demanda exigida pelo mercado industrial. Com a incorporação da variável ambiental nas atividades industriais, o reaproveitamento atinge um segundo objetivo, talvez mais relevante, que é a eliminação ou minimização da “sucata” de chumbo depositada no ambiente.

A reciclagem de chumbo é feita, praticamente da mesma forma em todo o mundo. Ela consiste basicamente na recuperação do chumbo metálico através de pirometalurgia, onde a sucata de chumbo é colocada em forno sob atmosfera de redução. Durante o processo de reciclagem há a produção de um resíduo sólido contendo chumbo e emissão de chumbo como material particulado, podendo provocar a contaminação do ar, solo e água. Na intenção de evitar essas emissões, as plantas de reciclagem têm acoplado equipamentos de controle de particulados e utilizado procedimentos que diminuem os riscos de exposição dos trabalhadores ao chumbo.

O objetivo deste trabalho é conhecer os processos de reciclagem de chumbo utilizados pelos recicladores brasileiros, analisando, de um ponto de vista geral, as instalações das empresas, bem como suas condutas de trabalho empregadas e obtendo indicadores ambientais de emissões e produção de resíduos.

Para atingir esse objetivo foi feita uma revisão bibliográfica que consiste do levantamento das principais propriedades e utilização do chumbo e do comportamento do chumbo no meio ambiente e nos organismos vivos. Nos processos de reciclagem mais utilizados no mundo, foram estudados os aspectos físico-químicos e operacionais. Além do estudo teórico, foram feitas caracterizações qualitativas dos principais componentes da bateria de chumbo ácido e visitas a algumas plantas brasileiras de reciclagem.

Capítulo 2

O Chumbo

Há mais de 4000 anos o chumbo tem sido utilizado pelo homem na confecção de diversos artefatos como armas e utensílios domésticos. Inicialmente, as minas de chumbo eram exploradas para a obtenção da prata, uma vez que a galena ou sulfeto de chumbo possui cerca de 1,5 % de prata. O antigo povo romano fabricava tubos de chumbo para o transporte de água, jarras e copos (Oga, 1996).

Segundo Griffin e Knelson (1975), o chumbo é um elemento encontrado na natureza desde a formação da terra, juntamente com outros minerais tais como o zinco, prata e cobre. Quantidades menores de outros elementos são encontrados, algumas vezes, juntamente com minério de chumbo, inclusive o ouro. A extração do metal contido na galena é feita através de processos físicos e termoquímicos. O tratamento do minério de chumbo é realizado concentrando o mineral e fundindo-o em um forno com fluxo de ar, em presença de rocha calcária e carvão. A partir daí o chumbo é refinado, processo esse que consiste na remoção de outros metais que possam estar misturados ao chumbo fundido.

Segundo Chavez et all (1995), o chumbo é o quinto metal mais largamente empregado na engenharia em todo o mundo. Além desse, os metais mais utilizados são o ferro, alumínio, cobre e zinco. Apesar de ser empregado em diversos produtos, seu uso está predominantemente concentrado em um único tipo de aplicação, que é a bateria de chumbo-ácido, as quais são

utilizadas em veículos, centrais telefônicas e processos industriais onde o fornecimento ininterrupto de energia é imprescindível.

2.1 Propriedades do Chumbo.

O chumbo é encontrado na natureza, contido no minério chamado galena, na forma de sulfeto de chumbo. Além da galena, o chumbo elementar pode também ser obtido a partir de outros dois minérios, chamados cerusita e anglesita. Estes três minerais apresentam características próprias e são classificados de acordo com a sua composição:

- Galena: é o principal minério de chumbo. É formado por sulfeto de chumbo (PbS), possui coloração cinza escuro metálico e densidade de $7,58 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.
- Cerusita: é formada por carbonato de chumbo (PbCO_3), possui coloração situada entre o branco e o incolor, resinoso, vítreo e de densidade igual a $6,55 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.
- Anglesita: é formada por sulfato de chumbo (PbSO_4) possui coloração entre o branco e o incolor, resinoso, vítreo e de densidade igual $6,38 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$.

Pertencendo ao grupo IV B da tabela periódica e de número atômico 207, o chumbo é um metal que quando puro se apresenta na cor branco-prateada ou cinza-azulada. Em contato com o ar, se oxida rapidamente adquirindo coloração cinza-escuro, pela qual é geralmente reconhecido. A camada superficial de óxido protege o metal de oxidações posteriores (Perry e Chilton, 1980).

Este metal é insolúvel em água, com exceção das águas contendo nitratos e sais de amônia. Sua solubilidade em ácidos diluídos é baixa, porém é rapidamente atacado pelo ácido nítrico. Dissolve-se em ácidos fortes concentrados à quente, sendo resistente ao ácido sulfúrico. No entanto é facilmente solubilizado pela maioria dos ácidos orgânicos como ,por exemplo, o ácido acético. Quando aquecido, o chumbo combina-se diretamente com outros elementos químicos como o enxofre, o selênio e o telúrio. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físico-químicas do chumbo metálico (Lund, 1971 e Griffin e Knelson, 1975).

Tabela 1 - Características físicas e químicas do chumbo

<i>Propriedade</i>	<i>Valor ou Característica</i>
Peso atômico	207,2 g
Ponto de fusão	600 K
Ponto de ebulição	2043 K
Gravidade Específica	
20 °C (293 K)	1,135 x 10 ⁴ kg/m ³
327 ^o C Sólido (600 K)	1,1 x 10 ⁴ kg/m ³
327 ^o C Líquido (600 K)	1,067 x 10 ⁴ kg/m ³
Calor específico	130 J/(kg.K)
Calor latente de fusão	2,5 x 10 ⁴ J/kg
Calor latente de vaporização	8,6 x 10 ⁵ J/kg
Pressão de vapor	
980 °C	1,33 x 10 ² Pa
1160 °C	1,33 x 10 ³ Pa
1420 °C	1,333 x 10 ⁴ Pa
1500 °C	2,67 x 10 ⁴ Pa
1600 °C	5,33 x 10 ⁴ Pa
Condutividade térmica	
28 °C	34,7 W/(m.K)
100 °C	33,0 W/(m.K)
327 °C	30,5 W/(m.K)
327 °C	24,6 W/(m.K)
Coefficiente de expansão linear, a 20 °C	1,0659 x 10 ⁻⁷ K ⁻¹
Tensão de superfície a 360 °C	442 N/m
Solubilidade em água	Insolúvel
Solubilidade em ácidos inorgânicos	Pouco solúvel
Solubilidade em ácidos orgânicos	Solúvel

Fonte: Perry e Chilton (1980)

O chumbo na forma mineral está geralmente associado a outros minerais, especialmente cobre (Cu), arsênio (As), antimônio (Sb), enxofre (S) e prata (Ag). Quando ligado a pequenas quantidades desses ou de outros metais, apresenta maior dureza e, conseqüentemente, maior aproveitamento para os processos industriais.

As formas combinadas de chumbo podem ser classificadas em quatro grupos gerais que são: chumbo orgânico, óxidos de chumbo, sulfetos de chumbo e outros sais de chumbo, (EPA, 1998), as quais são descritas a seguir.

Chumbo Orgânico

Os compostos orgânicos de chumbo são caracterizados por pelo menos uma ligação carbono-chumbo. Os chumbos orgânicos mais utilizados pela indústria foram o tetrametilchumbo (TML) e o tetraetilchumbo (TEL), os quais eram adicionados à gasolina, funcionando como aditivos antidetonantes. Com a substituição destes aditivos por outros menos poluentes como o álcool, os compostos de chumbo orgânicos caíram praticamente em desuso, tendo apenas alguma aplicação em combustíveis para aeronaves (EPA, 1998).

Óxidos de Chumbo

Os óxidos de chumbo compreendem um grupo de compostos formados por monóxido de chumbo (PbO), dióxido de chumbo (PbO_2), tetraóxido de chumbo (PbO_4), óxido cinza ($70\%\text{PbO}/30\%\text{Pb}^\circ$), titanato de chumbo (PbTiO_3) e zirconato de chumbo (PbZrO_3), (EPA, 1998).

O monóxido de chumbo (PbO) é usado principalmente na fabricação de produtos cerâmicos. Suas propriedades elétricas e eletrônicas o tornam útil em condensadores e chapas eletrofotográficas. Também é usado como ativador de borracha, na produção de substâncias químicas de chumbo e na produção de alguns sabões que usam o estearato de chumbo. Pode ainda ser usado em aceleradores de secagem para pinturas e na produção de sais de chumbo usados como estabilizadores para plásticos, (EPA, 1998).

O dióxido de chumbo (PbO_2) é um pó castanho escuro com fortes propriedades oxidantes. É usado, entre outros, como pigmento na fabricação de tinturas em geral, para controlar a queima em fogos de artifício e como agente curador para polímeros, (EPA, 1998).

O tetraóxido de chumbo (Pb_3O_4), conhecido como chumbo vermelho, é um pigmento vermelho-alaranjado brilhante. Conhecido como zarcão, é usado como pigmento em tintas anticorrosivas para superfícies de aço, em pastas de óxidos de chumbo para baterias e acumuladores, em esmaltes cerâmicos, em lubrificantes para metais aquecidos, em câmaras de raios-x como protetor à exposição de radiação e em adesivos de borracha para junções de estradas (EPA, 1998).

O titanato de chumbo (PbTiO) e o zirconato de chumbo (PbZrO) quando misturados, adquirem propriedades piezoelétricas, que conferem a esta liga alto poder transdutor de radiação acústica, sendo usado em hidrofones e instrumentos afins (EPA, 1998).

Sulfetos de Chumbo

O sulfeto de chumbo (PbS) é um mineral preto e opaco. É um material semiconductor, possui boa condutividade térmica e é usado em células fotoelétricas, cerâmicas e detectores de radiação infravermelha (EPA, 1998).

Sais de Chumbo

Os sais de chumbo são formados por uma enorme variedade de combinações. Em geral eles são pouco solúveis em água, com exceção do nitrato e do clorato. Como exemplo de sais comumente encontrados temos o carbonato de chumbo básico [$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$], o sulfato de chumbo básico [$\text{Pb}(\text{SO}_4) \cdot \text{PbO}$], o silicato de chumbo básico [$3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$], o cromato de chumbo [PbCrO_4], o borato de chumbo [$\text{Pb}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$] e germanato de chumbo [$\text{PbO} \cdot \text{GeO}_2$] (EPA, 1998).

O carbonato de chumbo básico [$\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$] é um sal branco ou incolor, usado em esmaltes cerâmicos, como pigmento de tintas sensíveis às mudanças de temperaturas, como componentes de graxas para lubrificantes, como componente de fibras sintéticas, PVC (usadas em redes de pesca), etc (EPA, 1998).

O sulfato de chumbo básico [$\text{Pb}(\text{SO}_4) \cdot \text{PbO}$] é usado como aditivo que promove a estabilidade do PVC flexível e rígido com relação a solicitações térmicas.

O silicato de chumbo básico [$3\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$] é usado em vidros, esmalte cerâmico, pintura, borracha e indústrias de plásticos. Os silicatos se dividem em monossilicatos, bissilicatos e trissilicatos EPA (1998).

O cromato de chumbo [PbCrO_4] é um sal colorido, frequentemente usado como pigmento laranja e amarelo na fabricação de tintas para a sinalização de ruas e rodovias (EPA, 1998).

Uma combinação de borato de chumbo $[Pb(BO_2)_2H_2O]$, germanato de chumbo $[PbO.GeO_2]$ e silicatos de chumbo $[PbO.SiO_2]$ conferem propriedades importantes para a fabricação de vidros utilizados na confecção de lentes ópticas, esmaltes e coberturas de eletrodeposições. EPA (1998)

Chumbo refinado e ligas como Pb/As, Pb/Ca e Pb/Sb são utilizados como impermeabilizantes e anticorrosivos na proteção mecânica de cabos elétricos (EPA, 1998).

De acordo com as propriedades supracitadas, são expostas, nos parágrafos seguintes, as principais utilizações do chumbo.

2.1.1 Utilização

Desde os tempos mais remotos e até os dias de hoje, o chumbo tem sido um metal essencial na fabricação de produtos utilizados pelo homem. Na forma de ligas e compostos, por exemplo, o chumbo é empregado na fabricação de produtos de alta tecnologia, bem como de baterias, tintas e corantes, cerâmicas, cabos e munição (Lund, 1971). Entre algumas propriedades físico-químicas do chumbo, cita-se maleabilidade, baixo ponto de fusão, resistência à corrosão, boa condutividade elétrica e longo tempo de vida útil que lhe conferem vantagens quando comparado a outros metais e o torna adequado para a indústria.

Além de ser usado como matéria prima, o chumbo é muito importante nos processos de soldagem. Na forma de ligas, composta geralmente por dois ou três metais, serve como elemento de adesão de superfícies. Na indústria eletrônica, além de promover a adesão de componentes à superfície de placas, têm a importante função de propiciar a ligação elétrica entre os componentes e os circuitos eletro-eletrônicos. Através desta dupla função, as soldas feitas com ligas contendo chumbo apresentam um papel essencial na exploração espacial, na conservação de energia e nas telecomunicações. Portanto, os materiais à base de chumbo estão facilitando o desenvolvimento de computadores hiper rápidos e televisores de alta definição, beneficiando também a tecnologia para confecção de tubos de raios catódicos usados em telas de televisores, computadores e radares.

O chumbo é um metal bastante versátil quanto ao seu emprego em produtos industriais. Ele pode ser endurecido através da adição de outros metais e ser utilizado como liga metálica produzindo componentes, soldas e outros materiais. Além de ligas metálicas, vários compostos utilizando chumbo podem ser preparados e empregados na indústria química, cerâmica, etc. A Tabela 2 apresenta exemplos de ligas metálicas e compostos, bem como suas utilizações.

2.2 Tipos de Chumbo

Existem duas formas de obtenção de chumbo “puro” denominados chumbo primário e chumbo secundário. O chumbo primário é obtido pôr mineração a partir de minérios como a galena, cerusita e anglesita que se encontram naturalmente na crosta terrestre. Porém, após sua utilização, seja em forma de ligas ou compostos, o chumbo pode ser recuperado em processo de reciclagem e refino retornando à sua forma “pura” e sendo classificado como chumbo secundário (EPA, 1998).

2.2.1 Chumbo Primário

A obtenção de chumbo primário ou chumbo mineral se inicia com a extração da galena, composta basicamente de sulfeto de chumbo (PbS), contendo ainda pequenas quantidades de cobre, zinco, ferro, prata e traços de outros elementos. O minério de chumbo é geralmente encontrado em minas subterrâneas, onde é desintegrado através de máquinas perfuradoras rotativas e/ou manualmente, utilizando pesos leves e percucientes. O material desintegrado (britado) é transportado para a superfície da mina em correias transportadoras ou trens, dependendo da profundidade da mina. Externamente à mina, a brita passa por trituradores, tais como, moinhos cone e moinhos de bola, transformando o minério em pó com granulometria na faixa de 65 – 325 mesh. Por gravidade e/ou flotação seletiva, as partículas de metal são separadas da ganga (material mineral não aproveitado). A parte metálica passa por lavagem, filtração e secagem. Este material, contendo entre 45 e 75 % de metal (Pb, Cu, Zn e traços de outros metais), é encaminhado até o concentrador (EPA, 1998) e armazenado segundo sua composição elementar

Tabela 2 - Utilização de chumbo em ligas e compostos

<i>Compostos</i>	<i>Composição Química</i>	<i>Aplicação</i>
Chumbo-Cobre	Pb/Cu	Folhas metálicas, tubulações, proteções para cabos de energia elétrica que precisam ser enterrados, precipitadores de vapores ácidos.
Chumbo-Antimônio	Pb/Sb	Baterias ácidas de chumbo, postes e conectores, munição, tubos e válvulas que entram em contato com operações químicas que usam ácido sulfúrico ou soluções de sulfatos submetidos a temperaturas elevadas, pesos de balanceamento em rodas automotivas.
chumbo / Antimônio / Estanho	Pb/Sb/Sn	Letras tipográficas, miniaturas ornamentais, ornamentos para caixões, fivelas de cintos e troféus.
Chumbo / Estanho	Pb/Sn	Solda e camada de recobrimento em componentes eletrônicos, em radiadores para automóveis, trocadores de calor, filtros de ar, filtros de óleo.
Chumbo / Cálcio	Pb/Ca	Grelhas para baterias ácidas, anodos para eletrodeposição e quilhas de barcos.
Chumbo / Cálcio / Alumínio	Pb/Ca/Al	Grelhas de baterias ácidas
Chumbo /Cálcio / Estanho	Pb/Ca/Sn	Grelhas para baterias ácidas e anodos para eletrodeposição
Chumbo / Prata	Pb/Ag	Anodo insolúvel para eletrodeposição utilizando zinco e manganês, anodo na

proteção catódica de tubos de aço e estruturas mergulhadas na água do mar, soldas submetidas a altas pressões e temperaturas, sistemas de resfriamento, grelhas de baterias.

Chumbo /Prata / Antimônio/ Cobre	Pb/Sb/Cu	Finas placas metálicas usadas em eletrônica
Chumbo / Prata / Cálcio	Pb/Ag/Ca	Eletrodeposição de zinco
Chumbo/ Estrôncio / Estanho	Pb/Sr/Sn	Grelhas para bateria ácida de chumbo livre de manutenção.
Chumbo / Telúrio	Pb/Te	Tubos para instalações químicas, proteção de reatores nucleares, recobrimento de cabos.
Chumbo / Índio	Pb/In	Soldar metais a vidros
Chumbo / Lítio	Pb/Li	Grelhas para baterias
Acetato de chumbo	Pb (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ 3H ₂ O	Impermeabilizador, verniz, inseticida, antiferrugem em pinturas, reagente analítico, tintura de cabelo.
Arseneto de chumbo	Pb ₃ (AsO ₄) ₂	Inseticida, herbicida.
Arsenito de chumbo	Pb(AsO ₂) ₂	Inseticida
Borato de chumbo	Pb(BO ₂) ₂ H ₂ O	Verniz e secante de pintura, camada em cerâmicas eletricamente condutiva.
Borossilicato de chumbo		Componente do vidro óptico

Carbonato básico de chumbo	$2\text{PbCO}_3\cdot\text{Pb}(\text{OH})_2$	Pigmentos para pintura de exteriores, coberturas cerâmicas
Cloreto de chumbo	PbCl_2	Preparação de sais de chumbo, pigmentos de cromato de chumbo e reagente analítico.
Cromato de chumbo,	PbCrO_4	Pigmento em pinturas industriais, borracha, plásticos, camadas cerâmicas, análise orgânica.
Cianeto de chumbo	$\text{Pb}(\text{CN})_2$	Metalurgia
Dimetilditiocarbamato de chumbo	$\text{Pb}[\text{SCSN}(\text{CH}_3)_2]_2$	Acelerador de vulcanização.
Dióxido de chumbo	PbO_2	Agente oxidante, eletrodo, baterias de armazenamento de chumbo ácido, agente curador para elastômeros de polisulfato, reagente analítico.
Fluoborate de chumbo	$\text{B}_2\text{F}_8\text{Pb}$	Sal para eletrodeposição de chumbo
Fluoreto de chumbo	PbF_2	Aplicações eletrônicas e ópticas, materiais sólido cristalino para laser, lubrificantes de filme secos na forma de cerâmico.
Formato de chumbo	$\text{Pb}(\text{CHO}_2)_2$	Reagente em determinações analíticas
Hidróxido de chumbo	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	Sais e dióxidos de chumbo
Linoleato de chumbo	$\text{Pb}(\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{O}_2)_2$	Medicamento, secante em pinturas e verniz.
Maleato tribásico de chumbo	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5\text{Pb}$	Agente de Vulcanização para polietileno clorosulfonado, agente estabilizador em alta temperatura para vinis.

Molibdato de chumbo	PbMoO ₄	Química Analítica, pigmentos,
Naftalenato de chumbo	C ₇ H ₁₂ O ₂ Pb	Pintura e secante de verniz, preservativo de madeira, inseticida, catalisador para reação entre ácidos gordurosos não saturados e sulfatos na presença de ar.
Nitrato de chumbo	Pb (NO ₃) ₂	Explosivos, processos de gravura e litografia.
Óxido vermelho de chumbo	Pb ₃ O ₄	Baterias de Armazenamento, vidros, cerâmica, esmalte, verniz, pintura protetora para metais.
Fosfato de chumbo	Pb ₃ (PO ₄) ₂	Agente estabilizador para plásticos
Sulfato de chumbo	PbSO ₄	Baterias de armazenamento, pigmentos de pintura.
Sulfeto de chumbo	PbS	Cerâmica, detector de radiação infravermelho, semicondutor, cobertura cerâmica, fonte de chumbo para extração do metal.
Óxido de chumbo	PbO	Baterias de armazenamento, cimentos cerâmicos, vidros, verniz, pinturas, esmaltes, fabricação de chumbo vermelho, cimento, acelerador de borracha.

Fonte: EPA (1998)

(Spear et al, 1998) para posteriormente ser submetido a refino. O processamento do chumbo primário é composto por três etapas que são a sinterização, a redução e o refino do metal.

A sinterização é a etapa onde o minério de chumbo, constituído de sulfeto de chumbo é transformado em óxido de chumbo. O minério de chumbo é triturado e submetido a alta temperatura. Como resultado obtém-se oxidação do chumbo (Spear et al, 1998).

A redução do óxido de chumbo vindo da sinterização se dá em forno vertical a 1600 °C. O sinterizado é moído e colocado no forno juntamente com carvão, ferro, escórias de processos de refino anteriores, sílica, pedra calcária e pó proveniente dos filtros de mangas. Aproximadamente 80 % da carga consiste de sinterizado contendo de 28 a 50 % de chumbo. O forno é alimentado com ar enriquecido por oxigênio. O carvão sofre combustão parcial gerando monóxido de carbono que produz uma atmosfera propícia para reduzir o óxido de chumbo a chumbo elementar. A maior parte das impurezas contidas na carga reage com a sílica e a pedra calcária formando escória. O chumbo elementar se deposita no fundo do forno e é coletado em cadinhos onde o chumbo esfria e há o surgimento, na superfície do metal fundido, de uma camada fina de escória composta principalmente por ferro, zinco e calcário. A escória é separada do chumbo fundido através de drenagem e disposta como resíduo.

Livre da escória, o chumbo elementar é enviado para a unidade de refino onde sofre outro tratamento térmico e é resfriado lentamente. Durante o resfriamento formam-se duas fases distintas que são chumbo purificado e uma nova escória. Esta nova escória é retirada por arrastamento (com escumadeira) e transportada para um forno revérbero enquanto que o chumbo, com pureza de 99,99 %, é transformado em lingotes e estocado para posterior consumo. No forno, a escória é aquecida e resfriada lentamente para que o material fundido se divida em três camadas distintas. A superior é rica em ferro e cobre e na intermediária se concentra o arsênio. Estas duas camadas são extraídas e enviadas para a fundição e refino de cobre. A camada inferior é rica em chumbo e retorna à planta de refino para ser recuperado (EPA, 1998 e Spear et al, 1998).

2.2.2 Chumbo Secundário

Com a diminuição das reservas naturais de minério de chumbo e o aumento da demanda por baterias, a reciclagem de chumbo ganhou importância. O chumbo previamente utilizado, ao ser reciclado conserva as mesmas propriedades físico-químicas do chumbo primário e passou a ser matéria prima deste metal (Jolly e Rhin, 1994).

No início dos anos 90 cerca de 47 % da produção mundial de chumbo procedia da fundição de chumbo secundário (Stone, 1999). No final dos anos 90, já era 60 % da produção mundial de chumbo (Kircher, 1989). A principal fonte de matéria prima para a reciclagem e obtenção de chumbo metálico é a bateria-ácida. Essas baterias são fabricadas e utilizadas em automóveis há mais de cem anos. O consumo mundial de chumbo em 2000, segundo o Sumário Mineral do DNPM foi de 3 milhões de toneladas de chumbo primário. A principal razão para isso é o crescimento contínuo do mercado de baterias de chumbo ácido.

Segundo a WHO (1999) a fácil refusão e refino de chumbo têm permitido há anos a disponibilidade do chumbo secundário (ou reciclado) para ser retrabalhado. Esse é o metal mais reciclado pela indústria no mundo, sendo que aproximadamente 80 % de todo o chumbo produzido no mundo é usado na fabricação de baterias automotivas, e mais de 95 % das baterias usadas nos Estados Unidos e Europa são recicladas. A Figura 1 compara o refino de chumbo primário com a obtenção de chumbo secundário. Esse gráfico mostra o crescimento da reciclagem de chumbo desde os anos 80 até 1998 e estima o crescimento de 1998 até o ano 2006 (Winckel e Rice, 1998).

2.3 Baterias Ácidas de Chumbo

A bateria ácida de chumbo foi inventada e desenvolvida por Raymond Gaston Planté em 1860. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de duas tiras longas de folhas de chumbo, intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10 % de ácido sulfúrico. Após os experimentos de Planté, numerosas pesquisas foram realizadas tornando a bateria de chumbo ácida parecida com a de hoje. Dentre elas se destacam a

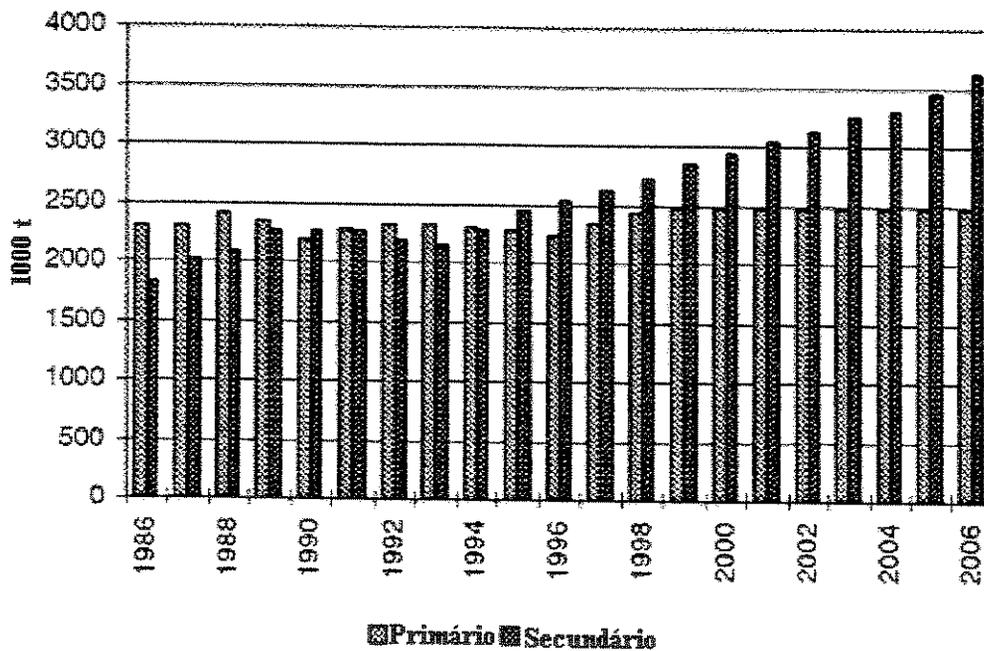


Figura 1 - Comparação entre a obtenção de chumbo por extração mineral e por reciclagem (Winckel e Rice, 1998)

aplicação de uma camada de pasta de óxido de chumbo sobre uma grelha expandida pesquisada por Faure em 1881, a fabricação de grelhas com liga chumbo-antimônio desenvolvida por Sellon em 1881 e muitas outras contribuições que se encontram na Tabela 3.

A bateria é um sistema que converte energia química contida em materiais ativos diretamente em energia elétrica por reação eletroquímica de oxidação e redução. Esse tipo de reação envolve a transferência de elétrons de um material para outro através de um circuito elétrico (Linden, 1984).

Uma bateria é composta de várias células, conectadas em série ou em paralelo, ou ambas, dependendo da voltagem e capacidade desejadas. A célula consiste de três componentes que são o ânodo, o cátodo e o eletrólito. O anodo, ou eletrodo negativo é o eletrodo redutor que envia elétrons para o circuito externo e se oxida durante a reação eletroquímica. O cátodo, ou eletrodo positivo é o eletrodo oxidante que recebe elétrons do circuito externo e se reduz durante a reação eletroquímica. O eletrólito é um condutor iônico que promove um meio para a transferência de

Tabela 3 - Histórico da Bateria de chumbo-ácido

<i>Data</i>	<i>Autor</i>	<i>Desenvolvimentos</i>
1860	Planté	Primeira bateria ácida de chumbo utilizável.
1881	Faure	Primeira bateria utilizando, no eletrodo positivo, folhas de chumbo cobertas com pasta de óxido de chumbo e ácido sulfúrico.
1881	Sellon	Grelha de liga de chumbo antimônio
1881	Volckmar	Perfurou a placa de chumbo usada como suporte para o óxido
1882	Brush	Fixou o óxido de chumbo à placa de chumbo
1882	Gladstone e Tribe	Apresentou a teoria da reversibilidade da reação do sulfato na bateria ácida de chumbo.
1883	Tudor	Empastou a grelha pré-tratada pelo método de Planté com uma mistura de óxidos
1886	Lucas	Formou placas de chumbo em solução de cloratos e percloratos
1890	Phillipart	Construção de eletrodo tubular com anéis individuais
1890	Woodward	Construção de eletrodo tubular
1910	Smith	Introduziu divisões de borracha na caixa da bateria
1920 até o presente		Pesquisas de materiais e construção, especialmente expansores, óxidos e técnicas de fabricação.
1935	Haring e Thomas	Grelhas de liga de chumbo cálcio
1935	Hamer e Harned	Comprovação experimental da teoria da reação reversível do sulfato.
1956-1960	Bode e Voss Ruetschi e Cahan J. Burbank W. Feittknrecht	Classificação das propriedades das duas estruturas cristalinas do PbO ₂ (alfa e beta)
1970 até o presente		Tecnologia da grelha de metal expandido; Compostos plástico/grelha metálica; Baterias chumbo-ácida seladas e livres de manutenção; Fibras de vidro e separadores melhorados; Baterias de alta densidade de energia (acima de 40Wh/kg)

Fonte: Linden (1984)

elétrons, através dos íons, dentro da célula, entre o ânodo e o cátodo. O eletrólito é tipicamente um líquido, que pode ser constituído de água ou outro solvente que dissolva sais, ácidos ou bases para permitir a condutividade iônica. A Figura 2 apresenta o esquema de uma bateria ácida de chumbo utilizada em automóveis.

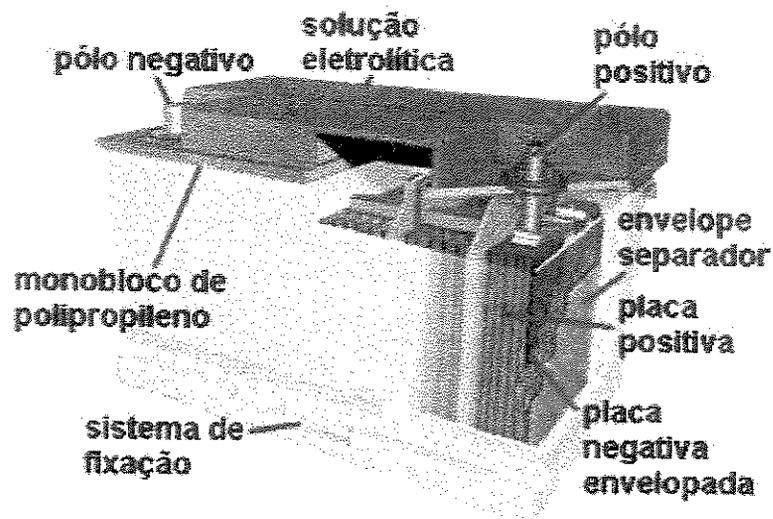
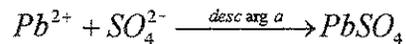
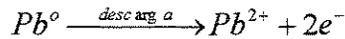


Figura 2 Esquema dos componentes da bateria ácida de chumbo (Abinee, 2001).

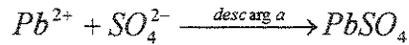
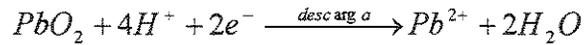
No jargão industrial os eletrodos negativos e positivos são denominados placas negativas e placas positivas. Essas placas são formadas por uma estrutura metálica denominada grelha e uma pasta. Dois tipos de grelhas são utilizados para compor as placas positiva e negativa das baterias. Essas grelhas, no jargão industrial, também são denominadas grelha positiva e grelha negativa. Geralmente elas são retangulares, na forma de malha, servem para sustentar a pasta e como ponto de ligação para o pólo de contato elétrico externo da bateria. As pastas positiva e negativa são espalhadas sobre a superfície das grelhas, sendo o material ativo da bateria.

A bateria chumbo ácida usa dióxido de chumbo para compor o material ativo do eletrodo positivo e chumbo metálico compondo o material ativo do eletrodo negativo. As reações que ocorrem são:

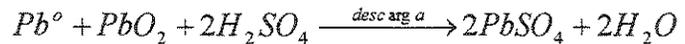
Eletrodo negativo



Eletrodo positivo



Reação global



O anodo e o catodo devem estar isolados fisicamente para não promoverem curto circuito interno, mas necessitam estar circundados pelo eletrólito. Para isso é usado um material separador, que pode ser, por exemplo, plástico, celulose impregnada com resina fenólica (Böhnstedt, 1996), borracha, polietileno ou polipropileno, que separa o catodo do anodo, ao mesmo tempo em que é um material permeável, permitindo o trânsito do eletrólito entre os eletrodos, mantendo a condutividade iônica desejada. As baterias atualmente comercializadas usam separadores na forma de envelopes, que podem envolver as placas positivas, as placas negativas ou ambas. Segundo Böhnstedt (1996), os poros do separador precisam se distribuir uniformemente por toda a sua superfície. O separador, utilizado na forma de envelope pode, ainda, diminuir a sedimentação de partículas de pasta no fundo da caixa da bateria.

Os componentes ativos da bateria (pasta positiva e negativa) constituem menos que a metade do peso total da mesma. A sua fabricação começa a partir do chumbo purificado que é usado para a produção de ligas (utilizadas na confecção de grelhas) e de óxidos de chumbo que serão empregados na confecção de pasta, posteriormente transformada em material ativo para os eletrodos. Uma breve descrição sobre a fabricação dos compostos de chumbo que integram a bateria é feita a seguir.

Produção de Liga

A grelha é composta basicamente de chumbo contendo pequenas percentagens de outros metais. Usualmente é adicionado antimônio ao chumbo puro numa proporção que varia de 1,5 a 6% objetivando aumentar a dureza do metal. Além disso, são adicionados outros elementos como cálcio, alumínio enxofre, cobre, arsênio, selênio, telúrio, estanho, prata, cobalto, ferro, níquel,

manganês, cádmio, bismuto e estrôncio em várias combinações, com o intuito de melhorar o desempenho mecânico e elétrico das baterias.

Segundo Manders (1996), a utilização de cálcio ou estanho permite a formação de grãos menores na fabricação da liga para a confecção da grelha. O alumínio age como desoxidante e previne a perda de cálcio, serve como semente de nucleação para a solidificação da liga de Pb em grãos finos.

Produção de Óxidos de Chumbo

O óxido de chumbo é a principal matéria prima para a produção de pasta (material ativo da bateria). Existem vários métodos de produção de óxido de chumbo, como por exemplo, o moinho rotativo. O princípio de funcionamento do moinho rotativo é promover o atrito e aquecimento entre os *pellets* de chumbo resultando na formação de pó, que é oxidado através de um fluxo de ar. Geralmente, esse pó contém de 15 a 30 % de chumbo livre. Segundo Mayer e Rand (1996), a produção de óxidos é muito importante para o bom rendimento da bateria, pois, dependendo de como o óxido é formado, ele se torna mais ou menos reativo. As placas positivas de baterias usam um aditivo de chumbo vermelho (Pb_3O_4) que é mais condutor do que o PbO. Isto facilita a formação eletroquímica do PbO_2 .

Produção de Pasta

Para a produção da pasta ou pastelo, o óxido de chumbo é misturado com água e ácido sulfúrico em um misturador mecânico. Ao óxido é adicionada primeiramente a água, em seguida a solução de ácido sulfúrico. Geralmente incorpora-se à pasta formada um aditivo denominado expensor que promove plasticidade mecânica à fibra depois de seca, permitindo a manutenção de certa porosidade na placa negativa. No misturador, o óxido de chumbo reage com o ácido sulfúrico, em temperatura controlada para não evaporar a água e, conseqüentemente, provocar a secagem prematura da pasta. Como resultado desse processo, obtém-se a pasta composta por PbO e $PbSO_4$. O chumbo metálico, proveniente da fabricação do óxido, se oxida parcialmente durante a formação da pasta e continua o processo de oxidação durante o período de cura da placa.

Segundo Frost (1999) o expensor, que melhora as características mecânicas e elétricas da pasta, pode ser composto de polímeros, tais como, polianilina, polipirrol, polivinilidieno difluoreto (PVDF). Apesar de seus claros benefícios ao produto final, estes compostos podem ser

tóxicos, formadores de dioxinas, extremamente carcinogênicos, podendo ser decompostos ou reagir durante a reciclagem, como por exemplo, o PVC.

Empastamento

Dá-se o nome de empastamento ao processo no qual a pasta é depositada e prensada sobre a grelha metálica, formando a placa da bateria. Este processo ocorre por extrusão, e por isso a água é forçada a escoar da pasta. Depois do empastamento as placas são empilhadas e submetidas a tratamento térmico para secagem.

Cura

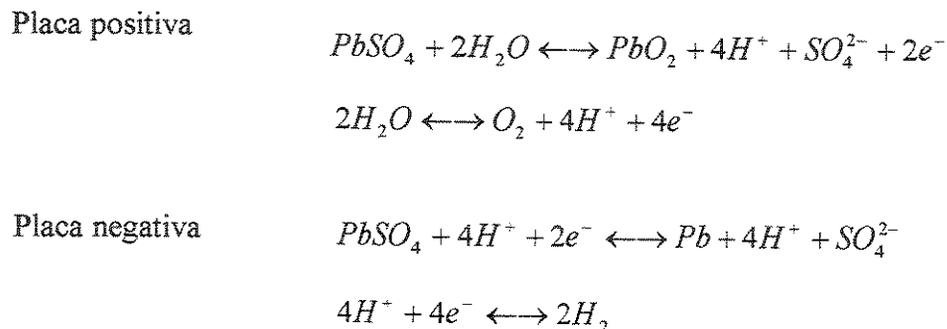
O processo de cura é usado para tornar a pasta aderente, porosa, bem como propiciar sua união à grelha. Diferentes processos de cura são utilizados, dependendo da formulação da pasta e do tipo de bateria a utilizar essa placa. A cura pode se processar a baixa temperatura e baixa umidade por um período de 24 à 72 horas. A temperatura de cura deve estar, preferencialmente, entre 25 e 40 °C e a umidade mantida entre 8 e 20%. Este procedimento é utilizado para a transformação de óxidos de chumbo em sulfato de chumbo tribásico.

Um outro processo de cura utiliza alta temperatura. A faixa de temperatura na qual as placas são submetidas situa-se entre 65 e 90 °C. Este procedimento oxida o chumbo livre restante na pasta, produzindo sulfato de chumbo tetrabásico. Após a cura, o chumbo livre que resta na pasta é da ordem de 4 %. Este processo é utilizado para a cura de placas positivas (Mayer e Rand, 1996).

Montagem

A montagem de uma célula de bateria consiste de uma placa negativa, outra positiva e um separador entre elas. Cada célula pode conter entre 3 e 30 conjuntos de placas, sendo que uma bateria pode ser composta por várias células. Por exemplo, as caixas de bateria mais utilizadas pelos automóveis de passeio, fabricadas em polipropileno, possuem cerca de 6 células que acondicionam 7 conjuntos de placas em cada célula. Depois das placas serem acondicionadas dentro da caixa e ser efetuada sua ligação elétrica, é adicionado o eletrólito (ácido sulfúrico), a caixa é selada e submetida a uma carga elétrica. Durante a carga elétrica ocorre a conversão de

PbSO₄ a PbO₂ na placa positiva e de PbSO₄ a Pb^o na placa negativa, com produção simultânea de O₂ e H₂:



Assim a bateria está pronta para ser enviada ao mercado

2.4 Ocorrência no Brasil

O Brasil é o maior consumidor de chumbo da América Latina, cerca de 120.000 toneladas por ano, e possui grande capacidade de reciclagem (Valdez, 1997). Como as reservas de minério de chumbo conhecidas no país são pequenas e de baixo teor, o balanço brasileiro é negativo em relação ao chumbo, importando tanto chumbo primário quanto secundário. O Peru é um dos países que possui maior quantidade de chumbo primário, tendo sido responsável por 71 % do chumbo primário importado pelo Brasil em 1999.

No Brasil os depósitos de chumbo existentes são: Santa Maria (RS), Vale do Ribeira (PR), Vazante-Morro Agudo (MG), Vale do São Francisco (MG, BA), Palmeirópolis (GO), Chapada (GO), Salobo-Pojuca (PA) e Boquira (BA) (Teixeira, Calaes e Albuquerque, 1996).

Segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, as reservas mundiais de minério de chumbo em 2000 eram de 134 milhões de toneladas. Ainda segundo o DNPM a Austrália, China, Estados Unidos e Canadá possuem juntos cerca de 66,0 % destas reservas. Outros países detentores de reservas de minério de chumbo como África do Sul e México juntamente com suas reservas estão relacionados na Tabela 4 (Sumário Mineral, 2001).

Tabela 4 - Reserva mundial de chumbo mineral em 2000

<i>País</i>	<i>Reserva (1000 ton.)</i>	<i>Porcentagem</i>
África do Sul	3.000	2.2
Austrália	28.000	20.8
Brasil	950	0.7
Canadá	11.000	8.2
China	30.000	22.2
Estados Unidos	20.000	14.8
Kasaquistão	2.000	1.5
Marrocos	1.000	0.7
México	2.000	1.5
Peru	3.000	2.2
Suécia	1.000	0.7
Outros Países	33.000	24.5
Total	134.950	100.0

Fonte: Sumário Mineral 2001

O Brasil possui uma reserva da ordem de 950 mil toneladas, participando com 0,7 % do total mundial. Estas jazidas estão localizadas nos estados de Minas Gerais cuja reserva é de 43,5%, seguido pelo Rio Grande do Sul com 40,1 %, Paraná com 11,7 %, Bahia e outros estados com os 4,7 % restantes. A Tabela 5 apresenta a reserva brasileira de chumbo (Sumário Mineral, 2001).

Exploração

Em 2000, a produção brasileira de concentrado de chumbo, considerando apenas o metal, foi de 8,8 mil toneladas. Atualmente, a Companhia Mineira de Metais é a única empresa de

Tabela 5 - Reservas brasileira de chumbo em 1999

<i>Municípios</i>	<i>Minério (t)</i>	<i>Chumbo (t)</i>	<i>Teor (%)</i>
Boquira – BA	796.432	37.594	4.72
Paracatu – MG	16.798.519	233.412	1.39
Adrianópolis – PR	2.118.081	86.764	4.10
Cerro Azul – PR	3.618.370	77.808	2.15
Caçapava do Sul – RS	3.501.771	70.035	2.00
Iporanga - SP	10.674	1.152	10.79

Fonte: Anuário Mineral Brasileiro (2000)

mineração que extrai chumbo (na forma de concentrado) sediada no município de Paracatu – Minas Gerais. (Sumário Mineral, 2001).

A Plumbum Mineração e Metalurgia S/A, única produtora de chumbo primário no Brasil operou até 1995, quando encerrou suas atividades. Porém, várias recicladoras operam no Brasil abastecendo o mercado. As tabelas 6 a 9 apresentam o comportamento do mercado brasileiro desde 1995 até 1999.

Tabela 6 - Produção de chumbo no Brasil (t)

<i>Produto</i>	<i>1995</i>	<i>1996</i>	<i>1997</i>	<i>1998</i>	<i>1999</i>
Chumbo Primário	13.958	-	-	-	-
Chumbo secundário	50.000	48.000	53.000	48.000	38.400
total	63.958	48.000	53.000	48.000	38.400

Fonte Anuário Estatístico SMM do MME (2001)

Tabela 7 - Consumo Aparente de Chumbo no Brasil (t)

<i>1995</i>	<i>1996</i>	<i>1997</i>	<i>1998</i>	<i>1999</i>
111.683	81.331	113.613	107.932	94.412

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME (2001)

Tabela 8 - Importação brasileira de chumbo (t)

<i>Produto</i>	<i>1995</i>	<i>1996</i>	<i>1997</i>	<i>1998</i>	<i>1999</i>
Chumbo Primário	47.725	33.346	60.633	59.979	56.013
Sucata	-	5.034	780	-	-
Semi-Acabados	0	3	14	114	115
Outros	55	2	22	329	128
Total	47.780	38.385	60.669	60.422	65.256

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME (2001)

O Brasil, em 2000, importou 70 mil toneladas de produtos semi manufaturados na forma de chumbo refinado, eletrolítico e em lingotes, a um preço médio de US\$ 525,53 / t. A Tabela 10 relaciona os países que exportaram esses produtos para o Brasil em 2000 (Sumário Mineral, 2001).

Tabela 9 - Exportação brasileira de chumbo (t)

<i>Produto</i>	<i>1995</i>	<i>1996</i>	<i>1997</i>	<i>1998</i>	<i>1999</i>
Chumbo Primário	0	15	20	47	1
Sucata	21	-	1	-	3
Semi-Acabados	3.179	1.484	31	40	66
Outros	51	50	123	205	190
Total	3.251	1.549	175	292	260

Fonte: Anuário Estatístico SMM do MME (2001)

Tabela 10 - Países dos quais o Brasil importou chumbo em 2000

<i>Materiais</i>	<i>Países</i>	<i>Importação (t)</i>	<i>Importação (%)</i>
Primário	Peru	40.002	71,46
	Venezuela	4.731	10,3
	China	5.769	8,5
	México	1.912	3,4
	Suíça	1.050	1,9
	Chile	878	1,6
	Outros Países	1.671	3,0
Semi-acabados	Hong Kong	76	66,1
	Coréia do Sul	35	30,4
	Reino Unido	2	1,7
	Estados Unidos	1	0,9
	Outros Países	1	0,9

Fonte: Sumário Mineral 2001

O Brasil exportou em 2000, 20 mil toneladas de concentrado de sulfeto de chumbo com teor de chumbo de 63,0 %, a US\$ 126,60 /t (FOB). Tabela 11 apresenta os países aos quais o Brasil exportou chumbo (Sumário Mineral, 2001).

Tabela 11 – Países aos quais o Brasil exportou chumbo em 2000

<i>Materiais</i>	<i>Países</i>	<i>Exportação (%)</i>
Primário	República Dominicana	100
Concentrado	Estados Unidos	86
	Itália	14
Sucata	Itália	25,0
	Angola	75,0
Semi-acabados	Argentina	74,24
	Paraguai	24,2
	Uruguai	1,52

Fonte: Sumário Mineral 2001

Mercado

No ano 2000, a Anfavea (Associação Nacional dos Fabricantes de Veículos Automotores) publicou a estimativa da frota de autoveículos do Brasil através do “Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira em 1999”. Segundo esta estimativa, a frota brasileira era composta, em 1999, de aproximadamente 18.685.000. A Tabela 12 apresenta a quantidade e os tipos de autoveículos que integram a frota brasileira. A Tabela 13 mostra a massa de chumbo presente em cada tipo de bateria de acordo com o fabricante das mesmas. Com base na frota brasileira e na quantidade de chumbo que está presente nas diversas baterias, estimamos a quantidade de chumbo presente em baterias no Brasil. Este resultado é mostrado na Tabela 14. Porém há um grupo de usuários de baterias ácidas de chumbo da qual não se pode fazer qualquer levantamento ou estimativa, por falta de dados. Esses usuários são os navios, motocicletas, centrais telefônicas, hospitais, edifícios e outros que utilizam baterias como acumuladores de energia para serem empregadas na substituição da energia elétrica convencional. De acordo com a literatura pesquisada, não foi localizado um levantamento ou índice publicado sobre a produção destas baterias.

Tabela 12 - Tipos de autoveículos e suas respectivas quantidades

<i>Autoveículos</i>	<i>Automóveis</i>	<i>Caminhonetes</i>	<i>Caminhões</i>	<i>Ônibus</i>	<i>Microônibus</i>	<i>Total</i>
Unidade (10 ³)	14.903	2.315	1.179	203	85	18.685

Fonte: Anfavea (2000)

Tabela 13 - Tipos de autoveículos e as quantidades médias de chumbo de suas respectivas baterias

<i>Autoveículos</i>	<i>Automóveis</i>	<i>Caminhonetes</i>	<i>Caminhões</i>	<i>Ônibus</i>	<i>Microônibus</i>	<i>Total</i>
Chumbo (kg)	9,14	10,28	24,78	29,40	18,01	91,61

Fonte: Inbracel Ltda

Tabela 14 – Quantidades de chumbo na frota automotiva brasileira

<i>Autoveículos</i>	<i>Automóveis</i>	<i>Caminhonetes</i>	<i>Caminhões</i>	<i>Ônibus</i>	<i>Microônibus</i>	<i>Total</i>
Chumbo (t)	13.6213	23.798	29.216	5.968	1.531	196.726

Tomando como dados a frota nacional, e assumindo que a vida útil de cada bateria é de 3 anos, teremos que a cada ano, aproximadamente um terço da frota deverá substituir suas baterias. Isto significa que 6.228.330 de veículos trocam suas baterias. Isto significa que cerca de 6.228.330 veículos trocam suas baterias, equivalendo a aproximadamente 65.575 toneladas de chumbo que podem ser recicladas anualmente.

Capítulo 3

O Chumbo e o Meio Ambiente

Segundo Derísio (1992), a poluição ambiental pode ser considerada como a degradação do ambiente, resultante de atividades que direta ou indiretamente prejudiquem a saúde e o bem estar das populações, afetem desfavoravelmente a biota ou, interfiram nas condições sanitárias do meio ambiente.

Vivendo em comunidade, o ser humano tem desenvolvido processos que produzem grandes quantidades de subprodutos ou resíduos em forma de matéria ou energia. Esses processos têm um profundo significado econômico, político, social e sanitário, afetando a saúde do próprio homem, seu conforto e segurança, sua riqueza e seu poder. Interferir nestes processos é, na verdade, interferir na civilização, mas ignorar seus subprodutos é ignorar uma ameaça a sobrevivência. Apesar de sua atual posição de dominância na terra, o ser humano depende de outros organismos vivos para sua sobrevivência. Ao se segregar nas grandes cidades, o homem civilizado pode pensar que se tornou independente da natureza, mas, se atentar para seu alimento, para o ar que respira e para a água que usa, irá verificar que, como todos os outros animais, ele é fundamentalmente dependente das relações existentes entre os sistemas vivos e seu ambiente físico.

Para Felleberg (1980), a idéia de poluição ambiental abrange uma série de aspectos, que vão desde a contaminação do ar, das águas e do solo à desfiguração da paisagem, erosão de monumentos e construções até a contaminação com hormônios da carne de aves.

Apesar da interrelação existente entre industrialização, produção de alimentos e poluição, e o aumento da população, o comprometimento do meio ambiente por substâncias tóxicas não se constitui nenhum problema recente. Desde os primórdios da história, formaram-se, pela ação do homem, vários resíduos que, levados aos rios ou ao ar atmosférico, mostraram-se poluentes.

3.1 Chumbo no Meio Ambiente

O desenvolvimento industrial aumentou a exposição do homem ao chumbo numa taxa 100 vezes maior que a concentração residual natural. Desde 1800 a quantidade de chumbo no ambiente tem aumentado através da crescente manufatura de produtos que contêm esse elemento. As indústrias que mais contribuem para a poluição advinda do chumbo são as metalúrgicas, que fundem o minério e refinam o metal para obter o chumbo primário. Outras empresas, por sua vez, reciclam o metal e produzem o chumbo secundário. Resíduos gerados a partir do processo de obtenção e reciclagem de chumbo vem sendo adicionados ao ambiente, contaminando o ar, a água e o solo.

As partículas de chumbo podem permanecer vários dias em suspensão na atmosfera, sendo que os fatores topográficos e meteorológicos exercem as maiores influências no tempo de permanência. Além disso, a chuva é um fator meteorológico importante, uma vez que a precipitação da água arrasta as partículas de chumbo, contaminando o solo e a água.

A contaminação do ambiente por chumbo, ao longo do tempo, pôde ser avaliada pela análise de amostras de camadas de gelo, por exemplo, devido à deposição e retenção de aerossóis sobre as camadas de neve. Esse processo contínuo de deposição de aerossóis, pode fornecer informações quantitativas de um longo período de tempo. Amostras de gelo retiradas da Ilha Greenland, por exemplo, permitiram analisar valores de chumbo emitido desde 800 a.C. até 1750 d.C. (Griffin e Knelson, 1975). Observou-se que a concentração de chumbo depositada foi

elevando-se com o passar dos anos. Ademais, um rápido aumento na concentração de chumbo depositado ocorreu no período correspondente à revolução industrial do hemisfério norte. A concentração desse metal teve um aumento considerável a partir de 1940 decorrente da adição de chumbo à gasolina (EPA, 1998). Atualmente essa adição está proibida na maioria dos países desenvolvidos.

Outro método de quantificar a contaminação ambiental baseia-se na análise da água do mar. Pesquisas geoquímicas realizadas a partir de amostras de água retiradas de diferentes profundidades, coletadas em alto mar, trazem informações importantes, pois a deposição de chumbo segue um padrão preestabelecido. Observa-se que maiores concentrações de chumbo são encontradas nas camadas de água mais profundas, conseqüentemente, menores concentrações do metal estão contidas nas camadas de água mais superficiais, apesar de que, recentemente, foram encontradas concentrações muito maiores de chumbo nas camadas mais superficiais da água. Entretanto, o oceano Atlântico apresenta aproximadamente a mesma quantidade de chumbo em todas as suas camadas. A homogeneidade entre essas camadas sugere uma contaminação constante e crescente, que ocorre, geralmente, devido à lavagem de aerossóis de chumbo pela água das chuvas. Além disso, o chumbo tem sido descartado em maior quantidade nos rios (Lund, 1971)

Alphen (1999) determinou a taxa de deposição de metais pesados da atmosfera ao redor de uma produtora de chumbo primário na Austrália. Ele utilizou bandejas de 0,5 m² e 0,1 m de profundidade, dispostas a 150 m de distância entre si, e ordenados em uma linha reta por 1500 m. O tempo de coleta variou de 1 a 3 horas e a direção dos ventos foi verificada. Como maior resultado ele obteve valores entre 11,83 mg/m² de chumbo coletado na bandeja mais próxima e 0,59 mg/m² de chumbo coletado na bandeja mais distante por dia de coleta.

3.2 Emissões

As emissões de chumbo geralmente estão associadas à emissão de material particulado. Portanto, ambos são controlados através dos mesmos dispositivos. Alguns dados de emissões de material particulado e chumbo nos processos de produção do chumbo primário e chumbo

secundário são fornecidos em EPA, 1998. A seguir, é explicitado o processo de emissão dos chumbo primário e chumbo secundário.

3.2.1 Emissões na Produção de Chumbo Primário

Para entender os modos de emissão de chumbo, é necessário entender-se, preliminarmente, o processo de obtenção deste. A obtenção de chumbo metálico do minério consiste em três etapas principais que são a sinterização, a redução e o refinamento. O chumbo é emitido em todas as unidades de operação, de uma indústria de fundição de chumbo primário. A emissão de chumbo ocorre, geralmente, junto com outros materiais particulados. O conteúdo de chumbo na emissão de material particulado total está na faixa de 20 a 65 %. As quantidades de chumbo no material particulado total para fornos verticais variam de 10 a 40 %. Nos processos onde a temperatura de operação está próxima à do ponto de ebulição do chumbo, como em máquinas de sinterização, fumos de chumbo podem ser emitidos para o ambiente (EPA, 1998). As operações realizadas para obter chumbo primário emitem material particulado e dióxido de enxofre (SO₂), gerados nos fornos de queima e nas máquinas de sinterização. O controle da poluição causada pelo material particulado é realizado através de coletores centrífugos (ciclones) usados em conjunto com filtros de manga ou precipitadores eletrostáticos (EPA, 1998).

3.2.2 Emissões na Produção de Chumbo Secundário

Com relação ao processo de fundição de chumbo secundário, ocorre emissão de chumbo em cada unidade de operação. Conforme demonstraram as análises realizadas em amostragem sanguínea de trabalhadores, as áreas de forno, limpeza, soldagem, serralheria e fabricação de ligas apresentam maiores níveis de contaminação dos trabalhadores. O nível mais baixo de contaminação foi encontrado nos trabalhadores da área de transporte de produtos contendo chumbo (EPA, 1998). As fundições de chumbo secundário utilizam algumas medidas para diminuir as emissões de chumbo, tais como dispositivos de controle, modificações em processos e equipamentos, isolamento e automação de máquinas e áreas de trabalho, melhoria da ventilação local e geral e equipamentos de proteção individual.

3.3 Toxicologia

Segundo Felleberg (1980), uma substância tóxica só pode mostrar sua atividade fisiológica depois de penetrar nas células e se distribuir pelo organismo, no animal através da circulação sanguínea e no vegetal, através do fluxo da seiva. Para tanto, devem ser vencidas duas barreiras: inicialmente as membranas que circundam qualquer célula e mais adiante todo o tecido, até atingir as vias de transporte citadas.

3.3.1 Chumbo nos Seres Vivos

Segundo Goodman, Gilman e Gilman (1983), “o ser humano sempre esteve exposto aos metais pesados através de concentrações naturais no solo e na água. Em áreas com elevadas concentrações, a contaminação metálica dos alimentos e da água provavelmente deu origem aos primeiros casos de envenenamento por metais pesados”.

Pesquisas arqueológicas realizadas pela Inglaterra permitiram obter informações relativas à exposição do homem ao chumbo em diferentes períodos da história. Os cientistas analisaram materiais recolhidos das costelas de esqueletos humanos do período neolítico até os anos oitenta e fixaram como 1 o nível de exposição do primeiro período. O estudo revelou que na idade do ferro a exposição relativa era de 3,5; no período romano atingiu 7,0; na era medieval chegou a 13,0; nos séculos XVIII e XIX caiu para 10 e nos anos oitenta diminuiu para 4.

O nível de contaminação dos alimentos produzido próximo às regiões industrializadas é afetado pelas características das indústrias existentes. Relativamente ao chumbo e seus compostos, que são exemplos de contaminação industrial, observa-se que à medida que se afasta das fontes de contaminação, as concentrações de chumbo encontradas nos alimentos tendem a diminuir.

Nos vegetais, a carga de contaminantes existente é gerada através da captação do metal pelas raízes. Como o chumbo não tem grande capacidade de migrar no interior das plantas, estas absorvem pequeno teor de chumbo. Medidas indicaram que um aumento de dez vezes no conteúdo de chumbo no solo dobra a concentração do metal nas plantas. Fatores como altos pHs,

maiores conteúdos de material orgânico e fosfatos no solo contribuem para a baixa absorção de chumbo pelas plantas. Segundo Oga (1996), os vegetais podem ainda, além da contaminação interna, receber depósito superficial de material finamente particulado. Este depósito adere-se à superfície dos vegetais e a lavagem ou esfregação, bem como o preparo dos vegetais antes do cozimento, podem remover de 32 a 98 % do chumbo depositado.

Conseqüentemente, o homem ao se alimentar, ingere pequena quantidade de chumbo. O limite máximo de tolerância de chumbo em alimentos de origem vegetal destinadas ao consumo humano está apresentado na Tabela 15.

Tabela 15 - Limite máximo permitido de chumbo em vegetais destinados ao consumo humano

<i>Alimento</i>	<i>"In natura" (mg/kg)</i>	<i>Industrializado (mg/kg)</i>
Raízes e tubérculos	0,50	0,50
Cereais	0,50	0,50
Hortaliças	0,50	0,50
Leguminosas	0,50	0,50
Frutas (exceto sucos, néctares, cristalizados ou glaciados).	0,05	0,50
Sucos e néctares de frutas	—	0,04
Frutas cristalizadas ou glaciadas oleaginosas	—	1,00
	0,20	0,20

Fonte: Oga (1996)

Para os animais de corte, há uma correlação positiva entre a concentração de chumbo nos tecidos e nos alimentos. A distribuição desse metal nos animais é associada ao metabolismo do cálcio, isto é, o chumbo tende a se depositar nos ossos e, a não ser em situações especiais de contaminação, os níveis observados nos tecidos são quase sempre baixos. Nos casos em que carnes com ossos são assadas, evidencia-se pequena migração de chumbo dos ossos para a carne. Quando ela é cozida, principalmente com vinhos, há uma liberação maior para a carne e para o caldo, devido a acidez presente nos compostos de uvas, Oga (1996). A Tabela 16 apresenta o limite máximo de tolerância de chumbo em alimentos de origem animal destinados ao consumo humano.

Em relação à classe de organismos que vivem no ambiente aquático, segundo Oga (1996), estes captam e acumulam o chumbo existente na água e no sedimento. Fatores como a temperatura, salinidade e pH, assim como os níveis de ácido húmico e algínico influenciam esses processos. No meio aquático a maior quantidade de chumbo está presente no sedimento e uma fração menor está dissolvida na água. Havendo contaminação do meio aquático pelo chumbo, o nível de captação do metal pelos peixes atingirá equilíbrio somente após várias semanas. Nos

Tabela 16 - Limite máximo permitido de chumbo em carnes destinadas ao consumo humano

<i>Alimento</i>	<i>"In natura" (mg/kg)</i>	<i>Industrializado (mg/kg)</i>
Carnes	0,50	1,00
Aves	0,20	1,00
Pescado	2,00	2,00
Leite	0,05	0,05
Derivados de leite	_____	_____
Queijo	_____	1,00
Manteiga	_____	0,10
Outros	_____	0,20
Ovos	0,10	0,20

Fonte: Oga (1996)

peixes, o chumbo se deposita principalmente nas brânquias, fígado, rins e ossos. Os mariscos, por sua vez, possuem concentrações mais elevadas na carapaça que nos tecidos moles. Quando a exposição ocorre por derivados organometálicos a captação é rápida porém, cessada a exposição, os níveis no organismo diminuem rapidamente.

Segundo o estudo "Lead Accelerates Aging Even Years After Exposure" realizado em Maryland, Baltimore e publicado em Today's issue of Neurology, a exposição ocupacional de trabalhadores a chumbo causa um declínio progressivo na memória, na aquisição de conhecimentos e nas habilidades motoras durante as duas décadas que se seguem a exposição. A avaliação de trabalhadores expostos mostrou que suas idades aparentes eram cinco anos a mais que suas idades reais. Estes trabalhadores tiveram uma exposição média de oito anos e foram avaliados 16 anos após a interrupção da exposição. Diferenças significativas entre os trabalhadores que sofreram exposição e os que não sofreram foi detectada através dos seguintes

testes: construção visual, aquisição de novos conhecimentos, memória visual, habilidade organizacional e destreza manual. Estes trabalhadores também desenvolvem, de três a quatro vezes mais rápido, o mal de Alzheimer. Os trabalhadores mais expostos são os que manipulam chumbo fundido; removem camadas de Pb por abrasão, cortam ou pintam; aquecem ou usam spray de produtos contendo chumbo, trabalham na fabricação de produtos incluindo baterias ácidas, munição, componentes eletrônicos, pinturas, etc.

3.3.2 Vias de Penetração, Absorção e Distribuição.

O chumbo pode penetrar de diversas maneiras no organismo animal. As principais vias de acesso são a respiratória e a oral. O chumbo pode também ser absorvido pela pele e músculos, porém com menor relevância.

A via respiratória é a mais importante no caso de exposição ocupacional. O chumbo e seus compostos são introduzidos na forma de vapores, fumos (PbO) ou poeiras. Estima-se que entre 39 e 47 % do chumbo inalado fique retido nos pulmões. As partículas com diâmetro menor que um micron podem alcançar facilmente os alvéolos pulmonares. Uma parte destas partículas é englobada pelos fagócitos presentes na região onde a partícula se alojou e daí removidas até o epitélio ciliado de onde alcançam a faringe sendo expectoradas ou deglutidas. O chumbo deglutido pode ainda ser absorvido no trato intestinal. Uma outra parte transpassa a membrana do alvéolo caindo na corrente sanguínea, onde é absorvida. As partículas de chumbo inorgânico são mais difíceis de serem absorvidas, já os derivados orgânicos cruzam rapidamente a membrana alveolar (Lawerys, 1972).

Por outro lado, a via oral adquire importância na introdução do chumbo quando é considerada a ingestão de alimentos, água ou bebidas contaminadas com o metal. O homem ingere diariamente cerca de 300 µg de chumbo através dos alimentos (Siqueira, sem data e Chisolm, 1971) e de 10 a 100 µg através da água (Siqueira, sem data, 1975 e Bloom, 1974). O chumbo é absorvido no intestino delgado, sendo que a quantidade absorvida varia de acordo com a idade. Cerca de 5 a 10 % do chumbo ingerido é absorvido pelo adulto, enquanto que na criança até 50 % da dose introduzida pode ser absorvida (Siqueira, sem data, 1975 e Hodgson & Guthrie,

1980). A absorção do chumbo nessa região parece estar regulada pelo mesmo mecanismo de absorção do cálcio. Deve ocorrer um processo de competição na mucosa, pois quanto maior for a quantidade de cálcio ingerido na dieta menor será a absorção do chumbo (Oga, 1996 e 1975 e Lauwerys, 1972).

Cerca de 90 a 99 % do chumbo encontrado no sangue está ligado à proteína dos eritrócitos, especialmente à hemoglobina. Após a absorção, nas primeiras 24 horas, estabelece-se um equilíbrio entre o chumbo plasmático e o eritrocitário. Estudos cinéticos indicam três grupos de órgãos onde o chumbo se deposita no corpo animal:

- Primeiro grupo: representado pelo sangue e alguns órgãos parenquimatosos de troca rápida como o pulmão e o fígado. Nesse tipo de órgão o chumbo retido possui tempo de meia-vida de 35 dias;
- Segundo grupo: representado pelos tecidos moles que são os músculos, com tempo de meia-vida de 40 dias;
- Terceiro grupo: representado pelos ossos, com tempo de meia-vida de cerca de 20 anos.

O chumbo segue o movimento do cálcio no organismo. Aproximadamente 94% se deposita nos ossos na forma de fosfato de chumbo ($PbPO_4$). Além dos ossos, o nível de chumbo mais elevado é encontrado na aorta, fígado e rim (Siqueira, sem data, e Barry & Mossman, 1970). É a demanda de fosfato que rege a deposição do chumbo nos tecidos, ou seja, quanto mais fosfato disponível maior será a deposição de chumbo nos ossos e quanto menor a quantidade de fosfato disponível maior será a deposição de chumbo nos tecidos moles. Durante a fase de crescimento do homem, o chumbo pode ainda se depositar nos dentes, nos cabelos e nas epífises dos ossos longos.

No trabalhador exposto ao chumbo, a concentração do metal nos ossos aumenta progressivamente no decorrer da exposição em contraste com os tecidos moles, os quais não mostram alterações significativas nos teores de chumbo após a segunda década de vida. Portanto parece que o chumbo no esqueleto reflete a exposição por longo tempo (Siqueira, sem data). Já o chumbo encontrado nos tecidos moles e fluidos, com a preservação do esqueleto, reflete uma

exposição recente. Dos tecidos moles, o fígado e os rins são os mais atacados. Nos tecidos, o chumbo pode formar compostos covalentes com diversos radicais de enzimas, proteínas e outras moléculas.

O depósito de chumbo no organismo interfere em vários processos orgânicos como, por exemplo, no equilíbrio dos eletrólitos sanguíneos (Na, K, Ca e P), no metabolismo de minerais (Zn, Cu, Mn, Al e Si), na utilização de vitaminas (B₁, PP e B₁₂), na produção de hormônios (tiroxina), no metabolismo de aminoácidos e outros. A Figura 3 apresenta um esquema da toxicocinética do chumbo como contaminante no organismo humano (Siqueira, sem data).

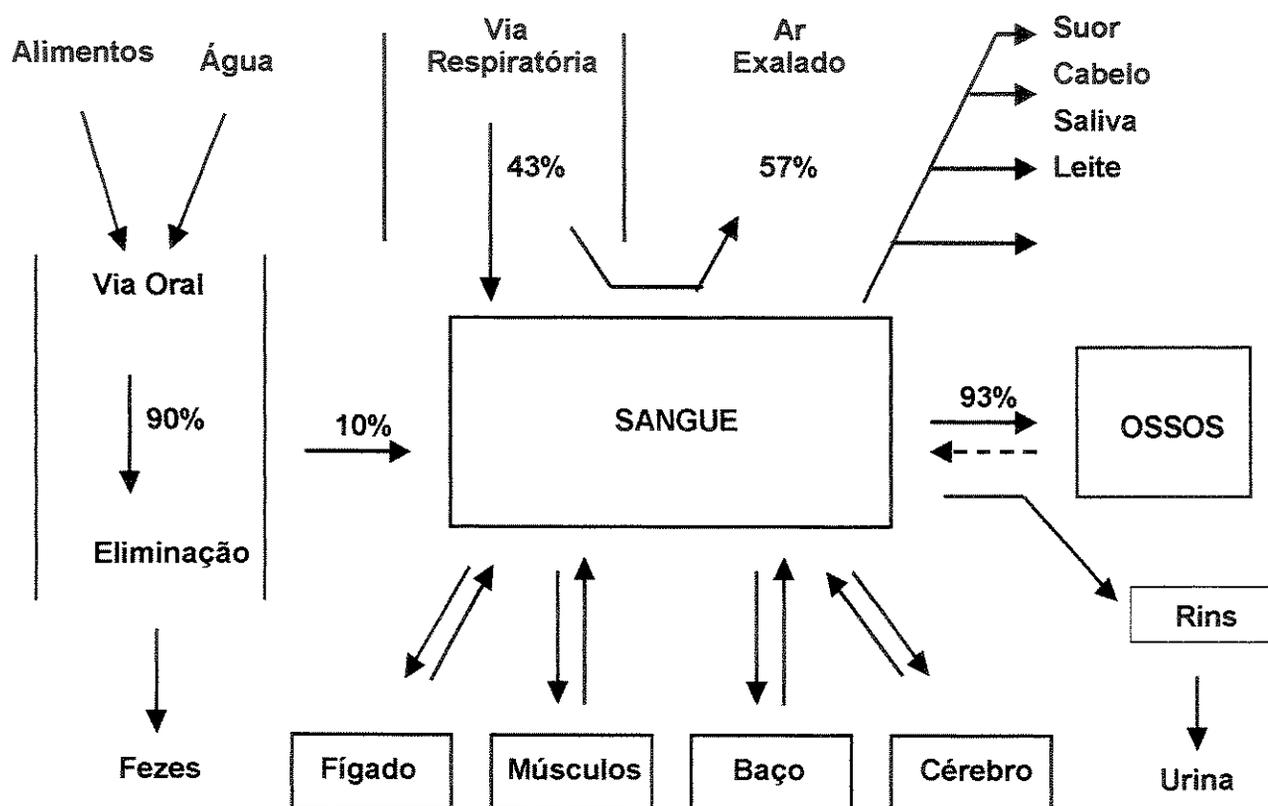


Figura 3 - Toxicocinética do Chumbo (Siqueira, sem data)

Eliminação do Chumbo

Todos os tipos de excreção animal possuem a capacidade de eliminar chumbo do organismo. As principais vias são a urinária e fecal. Em indivíduos expostos por longo tempo ao

chumbo, a eliminação pela urina e pelas fezes pode ser de igual porcentagem. Com exposições de curta duração ou em dose única, a eliminação se faz predominantemente pela urina. Estudos baseados em uma exposição única ao chumbo, de peso atômico 204, apresentaram a seguinte relação de eliminação (Siqueira, sem data e Rabinowitz e Col, 1973):

- Urina: 78 %;
- Fezes: 16 %;
- Leite: 1 %;
- Cabelos, suor, unhas, e outras vias: 8 %.

O chumbo é eliminado lentamente, existindo evidências de que a eliminação renal se faz por filtração. Substâncias quelantes tais como o BAL (2,3-dimercaptopropanol), o EDTA Na₂Ca (Etilenodiaminotetracetato Dissódico de Cálcio) e a Penicilamina (β , β dimetilcisteína) aumentam a eliminação urinária do chumbo inorgânico (Siqueira, sem data, Armand, 1971; Calabresi, 1972; Lauwerys, 1972 e Schwartzman, 1971).

Intoxicação

A intoxicação por chumbo tem sido objeto de preocupação, estudo e observação da área médica. A intoxicação por metais é classificada conforme a natureza da exposição. Existe a intoxicação de exposição em curto prazo e de longo prazo. Num primeiro momento, as atenções estavam voltadas para a intoxicação decorrente de uma exposição de pequena duração, porém com grande teor de chumbo. Nos últimos anos as exposições em longo prazo têm merecido atenção, principalmente as alterações causadas por baixas concentrações. Tanto uma como a outra causam uma série de síndromes.

- Síndrome astênica: constituída de fadiga, dores de cabeça, insônia e dores musculares, paralisia dos músculos tensores sem envolvimento sensorial.
- Síndrome encéfalo-polineurítica (encefalopatia): compreende alterações sensoriais e perceptuais e das funções psicomotoras. São perceptíveis pela disfunção motora e visual-verbal, lentidão em testes de desempenho, diminuição das funções de memória.

- Síndrome hematológica: aparecimento de anemia hipocrômica moderada.
- Síndrome renal: proteinúria (perda de proteínas através da urina), diminuição da eliminação da uréia e do ácido úrico podendo provocar gota (cristalização de ácido úrico em articulações) em adultos e alterações arterioscleróticas.
- Síndrome do trato gastrointestinal: em caso de ingestão ocasiona dores epigástricas e abdominais, vômitos, diarreias e deposição de Pb_2S nas gengivas. Provoca anorexia, dores espasmódicas difusas, constipação intestinal persistente, orla gengival e sabor metálico persistente.
- Síndrome cardiovascular: alterações no eletrocardiograma, hipotonia ou hipertonia dos vasos sanguíneos, palidez facial, arteriosclerose precoce com alterações cerebrovasculares e hipertensão.
- Síndrome hepática: interfere nos processos de biotransformação e causa hepatite tóxica (foi observada somente nas intoxicações severas).
- Síndrome nervosa: fraqueza, convulsão e coma (podendo levar à morte em 2 ou 3 dias) (Siqueira, sem data).

Intoxicação por Exposição a Curto Prazo

A intoxicação aguda provocada pelo chumbo e seus derivados inorgânicos é de ocorrência incomum entre trabalhadores expostos. É verificada algumas vezes em crianças, por ingestão de grandes quantidades de chumbo. A intoxicação aguda de crianças traz quase sempre seqüelas neurológicas como epilepsia, alterações do comportamento, paralisia e atrofia do nervo óptico (Oga, 1996). Porém as principais alterações verificadas são gastrintestinais, renais e nervosas.

Intoxicação por Exposição a Longo Prazo

Este tipo de intoxicação ocorre comumente na indústria, chamada de saturnismo ou plumbismo. Os sinais e sintomas podem levar anos para se manifestar devido à absorção do chumbo pelos ossos e conseqüentemente a deposição do mesmo. A intoxicação pode ocorrer quando a absorção do chumbo é aumentada ou após um longo tempo de exposição a baixas concentrações, ou ainda quando ocorre uma acidose, descalcificação ou outro fator que provoque

a mobilização do chumbo armazenado. Segundo Lauwerys (1972) e Schwartzman (1971), os principais sintomas verificados são:

- **Gastrintestinal:** as cólicas são normalmente encontradas em trabalhadores expostos, sendo um quadro agudo de uma moléstia de evolução lenta, aparecendo mesmo nos indivíduos expostos a concentrações de chumbo próximas ao valor de referência da exposição ocupacional que é de 40 µg/100 ml de sangue. O aparecimento da orla gengival de Burton está relacionado à higiene bucal (é formada pela ação do H₂S sobre o chumbo, com formação do PbS).
- **Renal:** ocorre diminuição da capacidade de filtração. A síndrome pode progredir até a perda completa da atividade renal mesmo depois de cessada a exposição ao chumbo.
- **Neuromuscular:** manifestada por fraqueza muscular e fadiga, podendo progredir até a paralisia. A velocidade de condução nervosa é afetada por níveis de chumbo no sangue acima de 50 µg/100 ml de sangue, em exposição por longo tempo. Os músculos mais ativos como os extensores dos dedos são os primeiros a serem atingidos dando origem à paralisia de Remak.

3.3.3 Controle da Exposição e Técnicas de Prevenção da Intoxicação.

Medidas Técnicas

De acordo com Lauwerys (1972), algumas medidas técnicas a serem tomadas são:

- Organização do trabalho de maneira que as operações que acarretem perigo de contaminação do ambiente sejam limitadas a determinados recintos;
- Ventilação adequada;
- Limpeza geral do local de trabalho;
- Determinação regular da concentração de chumbo na atmosfera mantendo-a abaixo dos limites de tolerância;
- Medidas de proteção pessoal: uso de máscaras, luvas, vestimenta apropriada, não fumar ou comer no ambiente de trabalho, lavar regularmente as mãos e tomar banho após a jornada de trabalho.

Medidas Médicas

Em relação às medidas médicas, Lauwerys (1972) recomenda:

- Exame pré-ocupacional;
- Rejeitar para o trabalho indivíduos anêmicos, com alterações renais e nervosas, mulheres grávidas ou que estejam amamentando;
- Exame clínico periódico, procurando os primeiros sinais do saturnismo, tais como a orla gengival, fraqueza e fadiga.

Além disso, o monitoramento dos trabalhadores expostos ao chumbo deve ser realizado com periodicidade regular para que possa ser realmente efetivo na prevenção da intoxicação. O monitoramento se concentra basicamente em dois procedimentos:

- Análise de chumbo no sangue: segundo Baloh (1974) e Haeger-Aronsen (1971), a Plumbemia é a análise mais específica para medir o nível da absorção do metal. Reflete um equilíbrio dinâmico entre o chumbo absorvido, distribuído e armazenado no organismo. Numa inalação simples ocorre um aumento rápido de chumbo no sangue seguido de uma diminuição lenta. A inalação por longo tempo à concentrações aproximadamente iguais e em velocidade constante, leva a um equilíbrio entre chumbo absorvido, depositado e eliminado. Os valores considerados normais são de até 40 µg/100 ml de sangue (Lauwerys, 1980).
- Análise de chumbo na urina: segundo Baloh (1974), a Plumbúria apresenta grande flutuação e seus níveis, não apresentam, verdadeiramente, o grau de exposição do trabalhador. Em indivíduos expostos por longo tempo ao chumbo os valores encontrados estarão sempre nos níveis considerados “normais”. Para indivíduos que no passado estiveram expostos a altas concentrações de chumbo ou aqueles com insuficiência renal pode ser feito um teste para demonstrar se há armazenamento elevado de chumbo nos ossos, com base na administração de uma dose padronizada de EDTA Na₂Ca e análise de chumbo numa amostra de urina de 24 horas. Os indivíduos submetidos a exposição dentro dos limites permitidos apresentarão de

0,2 a 0,3 mg de Pb/ urina de 24h. Se a eliminação for maior que 0,5 mg de Pb/ urina de 24 horas, fica evidenciado uma exposição excessiva e armazenamento de chumbo nos ossos.

Existem outros parâmetros biológicos citados na literatura tais como a determinação de chumbo no cabelo e dentes, o aumento de ferro sanguíneo, a diminuição de hemoglobina, etc; que podem ser utilizadas como método de avaliação complementar. A Tabela 17 apresenta os parâmetros biológicos que limitam a exposição de trabalhadores a chumbo no ambiente de trabalho. Os parâmetros indicam a necessidade de alterações no processo, no ambiente e ou afastamento do trabalhador das áreas de exposição ao metal pesado.

Tabela 17 – Parâmetros biológicos ocupacionais

<i>Parâmetro Biológico</i>	<i>Classe de exposição</i>			
	I	II	III	IV
Chumbo no sangue ($\mu\text{g}/100\text{ml}$)	Até 40	40 - 60	60 - 70	Acima de 70
Chumbo na urina ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Até 70	70 - 120	120 - 400	Acima de 400
Medidas individuais	Controle anual	Controle trimestral	Afastamento da fonte de exposição e exame para os expostos	Afastamento do trabalho. Eventual trabalho em local especializado
Medidas ambientais	Nenhuma	Controle do ambiente de trabalho	Necessário melhorar as condições tecnológicas do ambiente de trabalho	

Fonte: Siqueira, sem data

Tratamento

O antídoto mais empregado no tratamento da intoxicação pelo chumbo advindo de derivados inorgânicos é o EDTA Na_2Ca , também conhecido como Edetamil® e Versene®. O EDTA é um quelante, que forma com o Pb^{++} complexos solúveis e pouco dissociáveis, facilitando a eliminação do metal pela via renal. A ação se dá pela substituição do cálcio pelo chumbo na molécula de EDTA Na_2Ca , ou seja, o chumbo por ser competitivo desloca o Cálcio e deixa a corrente sanguínea na forma de EDTA Na_2Pb . A administração do quelante deve ser cuidadosa, pois, pode ocorrer um aumento da concentração do chumbo no cérebro devido à rápida mobilização do chumbo armazenado nos ossos para a corrente sanguínea. O β - β

dimetilcisteína) também pode ser usada, por via oral, sendo, entretanto menos efetiva do que o EDTA (Siqueira, sem data, Armand, 1971, Calabresi, 1972, Lauwerys, 1972, Schwartzman, 1971).

Capítulo 4

Reciclagem de Chumbo

A sociedade convive atualmente com produtos industrializados nas mais diversas formas, que facilitam a realização das atividades diárias. Os benefícios são indiscutíveis, porém, a utilização de tais produtos acarreta um dos maiores problemas decorrentes da era da industrialização: a geração de resíduos. A recuperação de produtos como o plásticos, metais e outros, além de amenizar significativamente o impacto que os resíduos causam ao meio ambiente, pode ser uma alternativa utilizável diante do esgotamento de recursos não renováveis.

Dentre os metais recuperados atualmente, o chumbo tem se destacado como um dos materiais mais reciclados. A bateria de chumbo-ácido concentra a aplicação de quase toda a produção de chumbo mundial e por isso a reciclagem do chumbo passou a ser considerada sinônimo de “reciclagem de baterias de chumbo-ácido”. O chumbo é também utilizado em diversos produtos como pigmentos e produtos químicos para laboratório, porém a quantidade empregada é tão pequena que normalmente não é citada muitas vezes, nem passa por processos de recuperação.

A bateria ácida de chumbo é um produto industrial complexo, composto pôr vários materiais diferentes (Jolly e Rhin, 1994). É constituída de componentes metálicos, solução ácida, plásticos e polímeros. A Tabela 18 mostra a composição, em massa, de uma bateria.

Tabela 18 - Composição média de uma bateria de chumbo-ácido para automóveis

<i>Componentes</i>	<i>Massa (%)</i>
Chumbo	61,2
Água	13,3
Ácido sulfúrico puro	9,6
Caixa de polipropileno	8,2
Grelha metálica (Sb, Sn, As)	2,1
Polietileno (separadores)	2,0
Conexões (Cu)	0,3
Outros materiais (plásticos, papel, madeira, PVC)	3,3

Fonte: Jolly e Rhin (1994)

Atualmente, apenas dois componentes são largamente reciclados: o chumbo e o polipropileno. É possível reciclar também a solução ácida mas, para tanto, se faz necessária uma rede de coleta organizada (Bied-Charreton, 1993), sendo a prática habitual, a neutralização e o descarte do ácido.

A indústria de fundição de chumbo secundário produz chumbo elementar e ligas de chumbo através da recuperação do metal, principalmente de fragmentos de baterias automotivas. O chumbo secundário pode ser refinado para produzir chumbo leve (chumbo quase puro) ou chumbo pesado (na forma de ligas). A maior parte do metal produzido por fundição de chumbo secundário é usada na produção de baterias ácidas de chumbo.

4.1 Metalurgia do Chumbo

Segundo Tylecot (1992), a utilização dos metais pelo homem é mais antiga do que se pode precisar. Vários fatos históricos comprovam a presença de metais nas habitações das civilizações que povoaram a terra em tempos remotos. Na sociedade lítica, por exemplo, já se utilizava óxido vermelho de ferro em rituais funerários. Os povos neolíticos também o usavam para decorar paredes. O verde e o azul do cobre mineral tiveram grande uso em cosméticos no Egito e na Mesopotâmia. A utilização de chumbo ganhou espaço quando o processo de vitrificação, 5000 anos a.C., e posteriormente a fabricação de vidros, surgiu no Egito. Em Creta, três adagas de

prata, datadas entre 2200 – 2000 a.C. foram encontradas no túmulo de Tholos, e quando analisadas apresentavam porcentagens de chumbo.

Como os metais não são encontrados em sua forma elementar na natureza, e devido a sua fundamental relevância industrial, veio a necessidade do desenvolvimento de processos para a extração desses. Surgiu assim a metalurgia. Não é possível localizar no tempo o aparecimento da metalurgia, já que vestígios de metais foram encontrados pelos arqueólogos acompanhando o trajeto das sociedades mais antigas e sem dúvida recebe grande destaque nos dias de hoje. Com o desenvolvimento dos processos industriais, vários processos metalúrgicos que se distinguem entre si pelo princípio em que se baseiam, foram adquirindo espaço. Uma técnica específica para a extração de metais ferrosos, a siderurgia, se delineou e é utilizada até os dias de hoje. Para os metais não ferrosos vários processos foram desenvolvidos e são baseados na pirometalurgia, hidrometalurgia e na eletrometalurgia (Tylecot, 1992 e Dennis, 1964).

Os compostos metálicos tendem a diminuir sua estabilidade química com o aumento da temperatura. Por essa razão a maior parte das extrações de metais, bem como o refino são efetuados em altas temperaturas, muitas vezes envolvendo a fusão ou a ebulição de produtos e reagentes. Assim sendo, os processos de extração realizados em altas temperaturas são denominados processos pirometalúrgicos (Dennis, 1964 e Campos Filho, 1981).

O processo hidrometalúrgico, ou processo úmido de extração, consiste na dissolução do minério em algum tipo de solvente, tal como ácido sulfúrico. Um exemplo da obtenção de metais através desse processo é a extração de alumina a partir da bauxita. O processo hidrometalúrgico envolve geralmente grandes volumes de minério e se dá em quatro etapas:

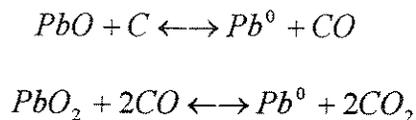
- Lixiviação ou dissolução do minério com um solvente adequado;
- Lavagem do minério lixiviado;
- Clarificação do minério lavado, por meio de alguma operação de sedimentação e ou filtragem;
- Precipitação ou extração do metal desejado a partir da solução clarificada.

A primeira aplicação dessa técnica em larga escala é datada do século XVIII e ocorreu na Espanha. Foi utilizada em uma mina de cobre chamada Rio Tinto. A hidrometalurgia possui grande vantagem em relação aos outros processos. É um processo mais fácil de ser controlado, mais limpo, possui menor consumo de energia e causa menor impacto ambiental (Dennis, 1964 e Campos Filho, 1981).

A eletrometalurgia utiliza o processo de eletrólise para o refino de metais. Este é o mais recente dos processos metalúrgicos, pois só foi possível a partir da oferta de energia elétrica. De forma geral, esse processo baseia-se na dissolução do metal em uma cuba eletrolítica contendo um eletrólito. O metal dissolve-se na forma de cátions que, submetidos a uma corrente elétrica aplicada através de eletrodos imersos no eletrólito, são atraídos pelo eletrodo negativo se depositando na forma de átomos neutros. Esse processo teve origem industrial há aproximadamente 150 anos, tendo sido utilizado por James Elkington para o refino de cobre. Por volta de 1903, esse método de extração foi utilizado no refino de chumbo (Dennis, 1964 e Campos Filho, 1981).

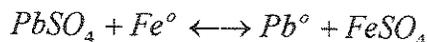
4.1.1 Pirometalurgia do Chumbo

O chumbo, tanto na extração quanto na reciclagem, é submetido a processo pirometalúrgico. A pirometalurgia da recuperação de chumbo envolve reações de oxi-redução sob alta temperatura (1000 °C). A sucata metálica de chumbo é composta de chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo. Para que ocorra a redução da sucata metálica a chumbo metálico, são adicionados carbono e ferro como agentes redutores e todos os componentes submetidos a altas temperaturas. Duas reações ocorrem simultaneamente:



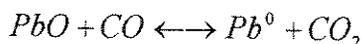
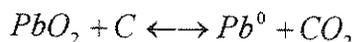
Neste caso, os óxidos de chumbo (PbO e PbO₂) reagem com carbono (C - agente redutor) resultando na formação de chumbo metálico (Pb⁰) e gases de carbono.

Numa terceira reação, o sulfato de chumbo ($PbSO_4$) reage com ferro metálico (Fe^0 – agente redutor) formando chumbo metálico (Pb^0) e sulfato de ferro ($FeSO_4$), conforme a reação química abaixo:



Produção de Carbono

O carbono utilizado como agente redutor no processo de recuperação de chumbo é obtido a partir da devolatilização de coque, carvão mineral ou vegetal. A devolatilização do carvão ocorre por processo de pirólise através de aquecimento em forno, obtendo-se uma mistura de carbono (C), monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2). Portanto a sucata metálica poderia estar reagindo segundo mais duas reações:



Escória da Pirometalurgia

No processo para reduzir o sulfato de chumbo é utilizado ferro na forma de sucata de aço ou de ferro fundido. Esta sucata possui, além de ferro, carbono e baixos teores de outros metais como o antimônio. Estes metais ficam retidos na escória enquanto o carbono é incorporado à atmosfera de redução. Um outro componente retido na escória é o chumbo não convertido, que permanece na forma de óxidos e sulfato. Portanto a escória pode ser composta de $FeSO_4$, $PbSO_4$, PbO , PbO_2 e resíduos metálicos

Fase Gasosa

Os gases retirados do processo (gases de exaustão) são compostos basicamente de dióxido de carbono e aproximadamente 5 % de monóxido de carbono. Parte do sulfato é convertido a SO_2 e se incorpora aos gases de exaustão. Há também a liberação de vapor d'água, produto da combustão do combustível.

4.2 Processo de Reciclagem de Chumbo

O processo de reciclagem de chumbo é constituído de várias etapas que tem os seguintes objetivos: selecionar o material da bateria passível de reciclagem, separar o chumbo de outros metais e contaminantes e minimizar a emissão de poluentes.

4.2.1 Separação dos Componentes da Bateria

O primeiro passo para a reciclagem é uma separação efetiva de todos os componentes da bateria. Esta separação pode ser feita por processo hidráulico ou manual.

No processo de separação hidráulica descrito por Jolly and Rhin (1994) o ácido sulfúrico contido no interior da bateria é recolhido e neutralizado. A bateria passa por trituração para possibilitar a liberação dos componentes. A separação dos componentes é feita através de suas propriedades físicas como tamanho, área e densidade das partículas. São utilizados como métodos de separação o peneiramento e a separação hidráulica.

Lamm (1998), descreve um processo de separação hidráulica onde a bateria é triturada e passa por um vibrador que separa a pasta e o ácido dos outros componentes. Em seguida o material passa por um hidroseparador que extrai, por densidade, a grelha metálica e o polipropileno. O efluente gerado no hidroseparador é levado para uma peneira, na qual é recolhido o polietileno, originado dos envelopes separadores. Posteriormente, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) remanescente, juntamente com a pasta, são dessulfurizados. Para tanto, o material recebe hidróxido de sódio ($NaOH$) ou carbonato de sódio (Na_2CO_3), que reage com os íons sulfato (SO_4) contido na pasta e no ácido, formando sulfato de sódio (Na_2SO_4). A pasta dessulfurizada é extraída por filtração e a fase líquida é depurada e cristalizada, permitindo a separação entre o sulfato de sódio produzido e o efluente líquido.

Uma outra forma de separação desses componentes consiste em processo manual. A tampa da bateria é separada da caixa utilizando-se uma serra. Em seguida o ácido é drenado e recolhido em reservatório. Após a drenagem as placas são retiradas da caixa, sendo que nesse processo de

separação as placas permanecem inteiras. A tampa e a caixa são, posteriormente, trituradas, empacotadas e enviadas para unidade de reciclagem de polipropileno.

Polipropileno

Depois de separada da parte metálica, o material polimérico que constitui a bateria é novamente picado e sofre outra separação hidráulica, feita através da diferença de densidade entre os diversos polímeros, que resulta em uma fração de polipropileno e uma fração que pode ser composta de ebonite, baquelita e envelopes separadores (polietileno). O polipropileno devidamente separado é submetido à secagem e empacotamento para posterior reciclagem. (Jolly e Rhin, 1994).

O polipropileno pode ser usado para fazer componentes da indústria automotiva e outros artefatos tais como tambores para horticultura A borracha dura, que pode ser composta de PVC, polietileno, acrilonitrila, butadieno e estireno não é reciclada ou reaproveitada (Bied-Charreton, 1993).

4.2.2 Fundição de Chumbo

A segunda etapa do processo é a obtenção do chumbo secundário, ou seja, a obtenção do chumbo elementar à partir da fração metálica previamente separada para reciclagem. Essa fração metálica é constituída da grelha e da pasta que foram separadas na etapa anterior.

A parte metálica da bateria é composta de aproximadamente 40% de ligas de chumbo e 60% de óxidos de chumbo. Esta sucata é levada ao forno juntamente com ferro e carvão. Através da fundição, os compostos de chumbo são reduzidos a chumbo elementar, em forno que requer alta temperatura (acima de 1000 °C) e atmosfera redutora. A Figura 4 mostra a seqüência normal da operação de redução de chumbo secundário.

Nos silos estão armazenados a fração metálica, o ferro, o carvão e demais reagentes. Estes componentes são levados ao forno através de uma esteira. Do forno são retirados o chumbo na forma líquida e o efluente gasoso. O chumbo vai para a unidade de refino e desta para máquina

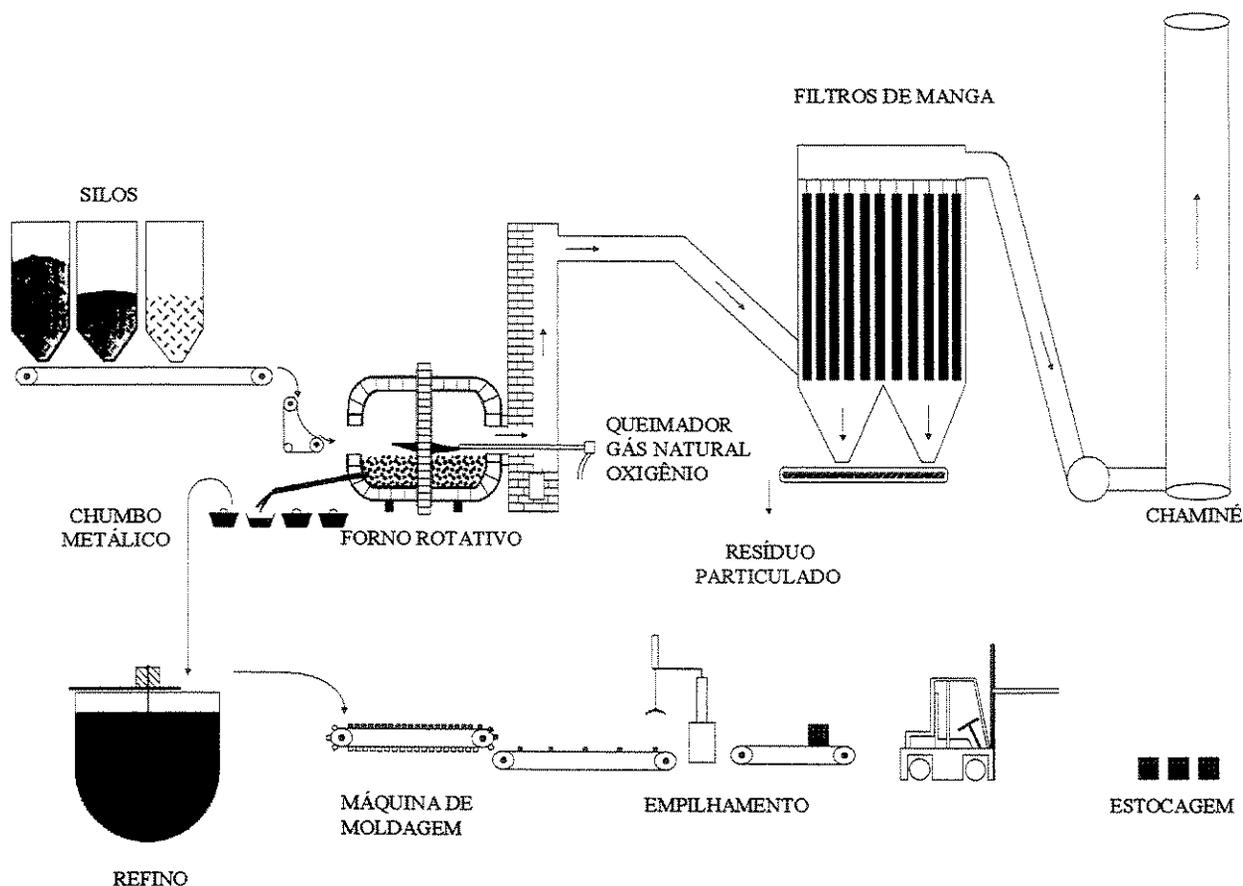


Figura 4 - Esquema da redução de chumbo secundário (Jolly e Rhin, 1994)

de moldagem e por fim é estocado. O efluente gasoso passa por um incinerador, em seguida passa através de um trocador de calor, após este vai para uma unidade de filtragem, sendo finalmente encaminhado para a chaminé e lançado à atmosfera (Jolly e Rhin, 1994).

Suttie (1995), descreve uma reciclagem que utiliza forno rotativo de volume de trabalho igual a $8,5 \text{ m}^3$ e queimadores de óleo. O sistema de alimentação é totalmente automático, com esteira retráctil, onde o trabalhador manipula a operação por intermédio de um computador instalado em uma câmara fechada e com ar condicionado. Neste forno a pasta e os metais são carregados em batelada. A redução do metal ocorre a uma temperatura aproximada de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, na presença de carvão em pó. Fluxo de carbonato de sódio e ferro são usados para fixar o enxofre

na escória, sendo que o chumbo convertido é refinado e a escória resultante é incorporada a um novo carregamento do forno.

Forrest and Wilson (1990) descreve a alimentação de um forno rotativo que é feita por intermédio de uma esteira, que corre dentro de um duto submetido a exaustão, evitando assim que material particulado escape para o ambiente. Para esse forno, a carga é composta pela fração metálica da bateria, a qual é adicionado 5 % de soda, 5 % de redutor e 5 % de aço. O redutor comumente utilizado é a antracita ou carvão que produzirá CO e CO₂ a serem expelidos pela exaustão do forno. O aço reage com PbSO₄ e forma escória sendo seu principal componente, na forma de FeSO₄. Parte do SO₄ se reduz formando SO₂ que reage com Na₂CO₃ ou NaOH e irá se juntar à escória na forma de Na₂SO₄. O carregamento do forno rotativo é feito em duas etapas. Inicialmente 4 toneladas de metálicos são colocadas no forno, fundidas por 2 horas e o chumbo convertido é drenado. Na segunda etapa mais 2 toneladas são carregadas e fundidas por 2 horas. Depois desse tempo o chumbo reduzido e a escória formada são drenados. O chumbo recuperado vai para o refino e a escória, com aproximadamente 3 % de chumbo, é enformada em cadinho com capacidade para 3 toneladas.

Ainda segundo Forrest and Wilson (1990), experimentos utilizando silicato de cálcio tem sido feito para tornar a escória menos lixiviável.

Lamm (1998), descreve a reciclagem de chumbo utilizando dois fornos diferentes. Numa primeira etapa a sucata metálica passa por processo de redução em forno revérbero que produz chumbo leve e escória rica em antimônio e óxido de chumbo não reduzido. Na segunda etapa, a escória produzida no forno revérbero é novamente reduzida em forno vertical ou rotativo. O enxofre proveniente da pasta (PbSO₄) é removido em ambos os fornos, saindo principalmente na forma de gás (SO₂).

Kircher (1989), descreve a fundição de sucata de chumbo, composta por chumbo metálico, óxido de chumbo, sulfato de chumbo e componentes orgânicos em forno vertical. Na unidade de carregamento os componentes necessários ao processo são misturados e alimentam o forno através de esteira. O ar de combustão pré-aquecido é injetado pelos bicos injetores, o estágio de temperatura mais alto tem lugar na área do bico injetor, resultado da combustão do coque e dos

componentes orgânicos que por sua vez servem como suprimento de energia para o processo de fundição. No forno de fundição o sulfato de chumbo é convertido em óxido de chumbo através da adição de ferro. Em seguida o óxido de chumbo é reduzido a chumbo metálico e para que ocorra a reação de redução, o processo deve estar sob atmosfera redutora, que é obtida pela adição de coque, resultando em 3 a 5 % em volume de monóxido de carbono na saída dos gases. O monóxido de carbono é convertido a dióxido de carbono por adição de ar. O enxofre é convertido em sulfato de cálcio pela adição de CaCO_3 .

Segundo Chavez et al (1995), os resíduos metálicos de baterias, compostos por aproximadamente 66 % Pb^0 , 14,7 % PbO , 12,1 % PbSO_4 , quando submetidos ao processo de fundição, se dividem em quatro fases que são identificadas como metal líquido, sulfatos metálicos, escória e fase gasosa.

O metal líquido é uma fase formada basicamente de Pb^0 contendo alto grau de impurezas, especialmente o antimônio. É dessa etapa que será obtida a maior parte do produto final. O chumbo metálico, que é a fase mais pesada é retirado do forno e enviado para o refino, onde pode se obter o chumbo purificado ou uma liga de composição definida previamente.

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

A interface das fases metal líquido e escória é considerada uma terceira fase que é composta por sulfato de ferro (FeSO_4) e óxido de chumbo não convertido (PbO). Essa fase não é separável da escória e por isso, quando retiradas do forno, solidificam juntas. Posteriormente esse resíduo caracterizado perigoso é disposto em locais especiais, tais como, aterros industriais, pois ainda apresentam riscos ao ambiente. A Tabela 19 apresenta a caracterização de uma escória típica proveniente da fundição de chumbo secundário.

Tabela 19 - Composição química de escória típica do processo de reciclagem de chumbo

<i>Elementos e Compostos</i>	<i>Escória 1 (mg/kg)</i>	<i>Escória 2 (mg/kg)</i>
FeO	193000	74800
SiO ₂	271000	85300
CaO	97200	32100
MgO	11500	37500
Na ₂ O	48100	176000
K ₂ O	6390	2030
BaO	4950	2140
Al ₂ O ₃	54100	66300
Pb	98400	146000
Zn	8880	35500
Cu	1840	1390
Co	272	57,6
Ni	1150	166
Cd	< 0.001	159
Cr	934	371
Sn	9750	1920
Sb	4320	5810
As	3800	3050
Mn	2490	1440
S	7390	64800
C	< 0.001	61800
Cl	7850	8660

Fonte: Rodriguez-López (1999)

A fase gasosa dentro do forno é constituída por vapor d'água, dióxido de carbono e monóxido de carbono, formada pelos produtos gerados na queima do combustível (líquido ou gasoso) e o carvão, com o oxigênio. Durante o processo de redução do chumbo, dióxido de enxofre também é formado.

4.2.3 Fornos de Reciclagem

A indústria de reciclagem de chumbo produz chumbo metálico e ligas de chumbo a partir, principalmente, da sucata de baterias automotivas. Para tal procedimento são utilizados fornos do tipo revérbero, vertical, elétrico e rotativo para fundir a sucata e recuperar o metal.

Forno Vertical

O forno vertical é um forno composto por um cadinho com um cilindro vertical afixado no topo. O cadinho possui revestimento interno refratário e o cilindro vertical é construído em aço comportando uma camisa de água. O ar de combustão enriquecido com oxigênio é introduzido dentro do forno através de injetores localizados ao redor da base do cilindro. Os materiais da carga são pesados para garantir a mistura correta e introduzidos no cilindro pelo topo. A carga é introduzida até quase preencher o cilindro e continua sendo adicionada periodicamente para manter o nível, pois o chumbo recuperado e a escória são retirados do cadinho periodicamente. Além disso, é adicionado coque à carga, utilizando-se o gás natural como combustível, para dar início ao processo de combustão, a qual se inicia nas camadas mais próximas aos injetores e o processo é auto-sustentável. A Figura 5 apresenta o esquema de um forno vertical.

Uma carga típica de um forno vertical é composta de 4,8 t de grelhas e pasta, 0,3 t de coque, 0,1 t de carbonato de cálcio, 0,07 t de sílica e 0,5 t de ferro, produzindo 3,7 t de chumbo em uma hora (EPA, 1998).

Tais fornos verticais são usados para produzir chumbo pesado ou ligas de chumbo. O chumbo extraído do forno vertical contém altos teores de ligas metálicas, acima de 25 %, diferenciando-o do chumbo produzido pelo forno revérbero. No entanto, menos chumbo é oxidado e retido na escória, produzindo uma escória com baixo teor de chumbo (1 a 3%). Como o ar é introduzido dentro do forno vertical pelos injetores, este forno opera com pressão positiva. A temperatura da camada onde ocorre a combustão situa-se numa faixa de 1200 a 1400 °C, entretanto, os gases que saem do topo da carga estão apenas entre 400 e 500 °C (EPA, 1998).

Ao contrário do forno revérbero, no forno vertical o chumbo fundido é extraído de modo contínuo, e a escória, de modo intermitentemente. Entretanto, esta deve ser constantemente removida antes que atinja o nível dos injetores, caso contrário, ocorrerá a obstrução dos mesmos.

Forno Revérbero

O forno revérbero é um forno de geometria retangular revestido internamente por material refratário, operando continuamente. Utiliza como combustível o gás natural ou óleo e ar de combustão enriquecido com oxigênio, funcionando numa faixa de temperatura que atinge 1200 a

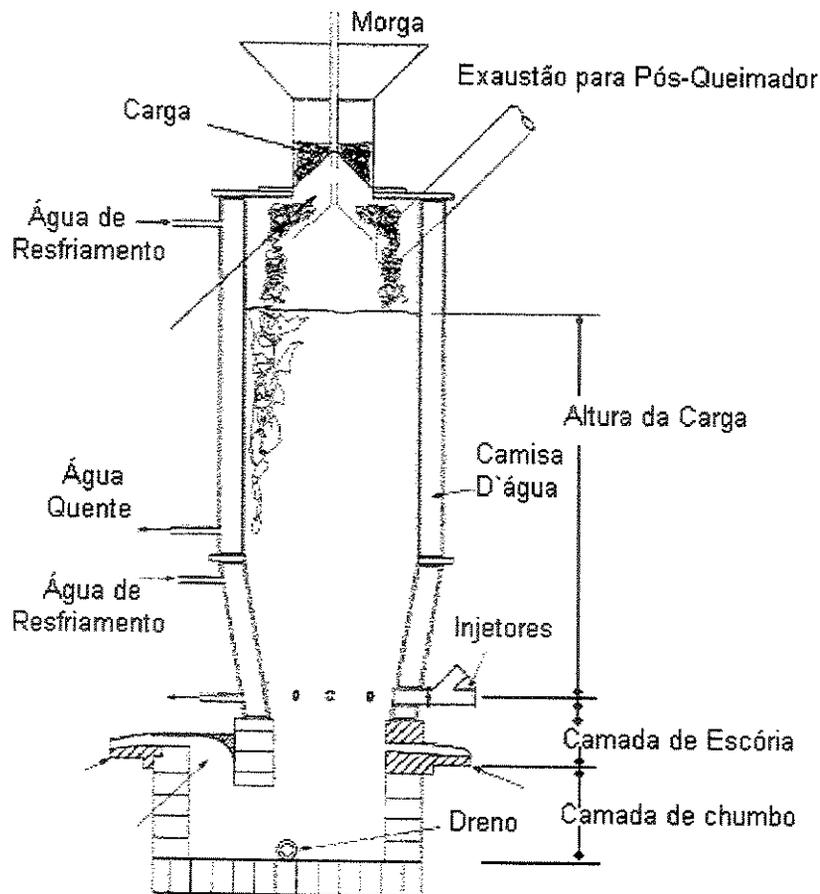


Figura 5 - Esquema de um forno vertical (EPA, 1998)

1260 °C. Este forno é mantido à pressão negativa através de um exaustor. A Figura 6 apresenta um esquema de forno revérbero. A carga dentro do forno pode ser composta por grelhas e pasta de baterias, sobras da fabricação de baterias, escória de processos anteriores, poeiras, ferro, coque, etc. Uma carga de 9,3 t de grelhas metálicas e pasta produz 6,2 t de chumbo metálico em 1 hora. O forno é alimentado pela parte superior através de um elevador hidráulico ou outros dispositivos, em intervalos determinados. O chumbo fundido se deposita na parte mais baixa do forno, sendo o mesmo extraído de dentro do forno intermitentemente, enquanto a escória é extraída do forno continuamente. (EPA, 1998). A escória produzida pelo forno revérbero geralmente possui alto teor de chumbo, chegando, em alguns casos, a 70 % e é usada como matéria prima para fornos verticais ou elétricos que recuperam o chumbo nela contido. Fornos revérberos são usados para produzir chumbo leve ou puro (EPA, 1998).

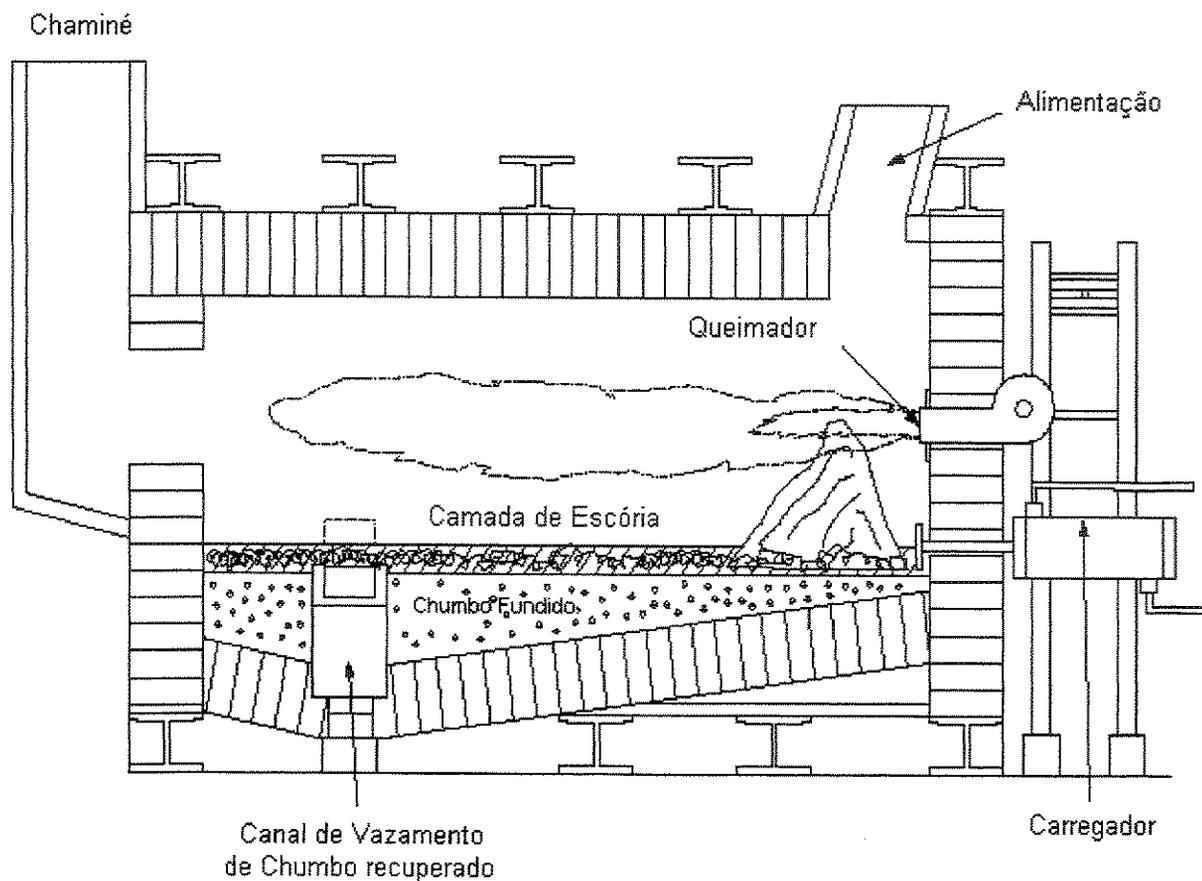


Figura 6 - Esquema de um forno revérbero (EPA, 1998)

Forno Elétrico

O forno elétrico consiste em um container fabricado em aço revestido internamente por material refratário. Possui um catodo inclinado instalado ao longo do interior do forno e um anodo localizado no fundo do container. Uma corrente elétrica flui do catodo para o anodo passando através da carga de sucata. A resistência elétrica da carga provoca seu aquecimento promovendo a fusão do metal. A Figura 7 apresenta o esquema de um forno elétrico. Não há processo de combustão envolvido em um forno elétrico. Segundo a literatura, existe apenas um forno elétrico em funcionamento nos Estados Unidos, e é usado em conjunto com o forno revérbero utilizando como matéria prima a escória produzida por este. O forno elétrico possui a vantagem de não produzir gases de combustão, necessitar de menor ventilação e produzir escória com baixo teor de chumbo (EPA, 1998).

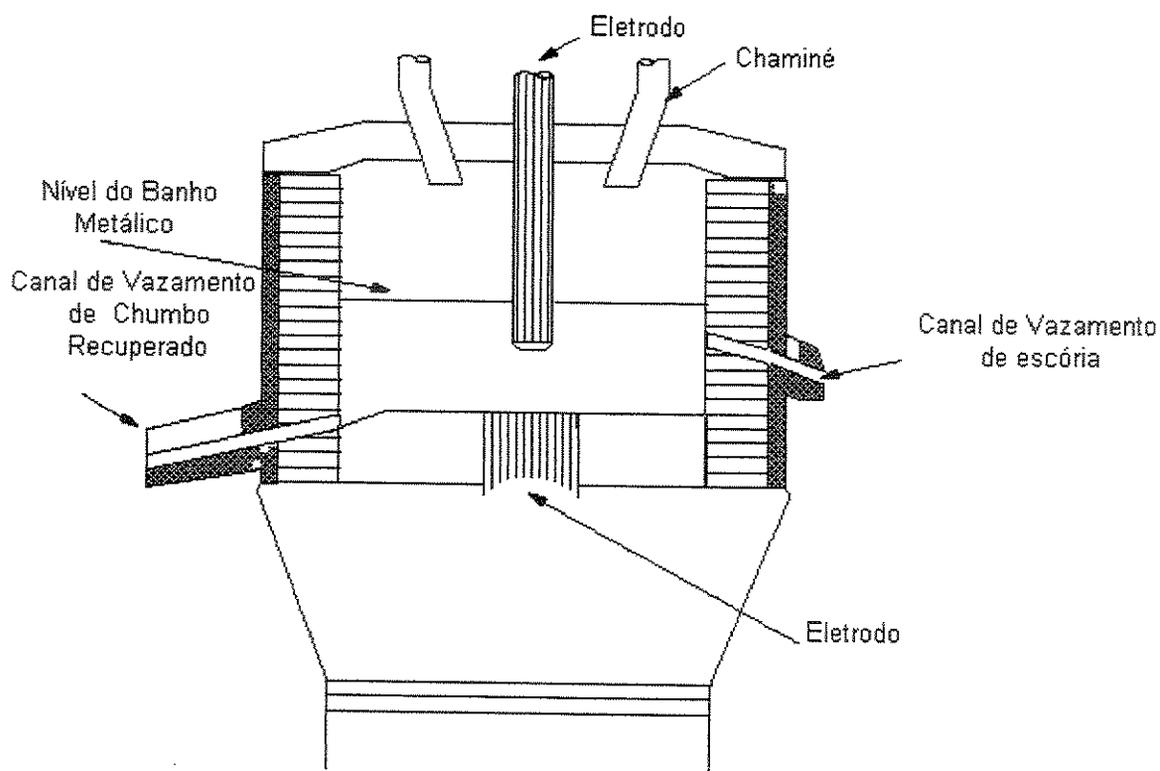


Figura 7 - Esquema de um forno elétrico (EPA, 1998)

Forno Rotativo

O forno rotativo é composto de um cilindro horizontal de aço, com seu contorno interno revestido por refratários, montado sobre rodas com uma leve inclinação e motor para girar o cilindro. A rotação e o atrito com o refratário revolvem o resíduo através do forno, melhorando assim a homogeneização do resíduo sólido a ser processado. O aquecimento da carga, cuja composição típica é apresentada na Tabela 20, é feito por gás ou óleo enriquecido com oxigênio injetado através de um queimador que se localiza na extremidade oposta à que se destina ao carregamento. Esta disposição do queimador permite a introdução de materiais dentro da câmara do forno mesmo após o início do processo. A alimentação do forno pode ser feita utilizando um alimentador retrátil ou uma bomba de êmbolo e o processo de recuperação de chumbo ocorre por bateladas. A Figura 8 apresenta o esquema de um forno rotativo típico (EPA, 1998). O forno rotativo é muito versátil, pois pode ser utilizado para processar resíduo sólido e pastoso.

Tabela 20 - Carga típica para recuperação de chumbo

<i>Componente</i>	<i>Massa (%)</i>
Sucata Metálica	85,71
Coque	4,29
Ferro	4,29
Carbonato de Cálcio	4,29

Fonte: EPA (1998)

O forno rotativo trouxe várias vantagens para a obtenção de metais, seja utilizando o mineral metálico como matéria prima ou reciclando metais previamente usados pela indústria. Algumas destas vantagens estão listadas abaixo (Suttie, 1995 e Lamm, 1998):

- É capaz de processar uma grande variedade de materiais e a composição da carga pode ser modificada rapidamente;
- Admite uma larga faixa de temperaturas operacionais;
- Trabalha com grande variedade de combustíveis: óleo pesado, óleo leve, gás natural, GLP, etc;
- Uma variedade de agentes de redução pode ser usada: coque, finos de carvão, coque de petróleo, etc;
- O investimento de capital para sua instalação e manutenção é moderado;
- Há a possibilidade de produzir pequenos lotes de diferentes qualidades. (admite variações de composição);
- Admite a possibilidade de controlar à distância tanto o carregamento quanto o manuseio;
- O sistema opera em bateladas facilitando o planejamento de paradas para manutenções e feriados.

Utilização de Oxigênio Como Comburente

Segundo Suttie (1995) e Lamm (1998), foi provavelmente o comportamento insatisfatório do forno vertical, que era carregado com baterias inteiras, ou com fragmentos de baterias

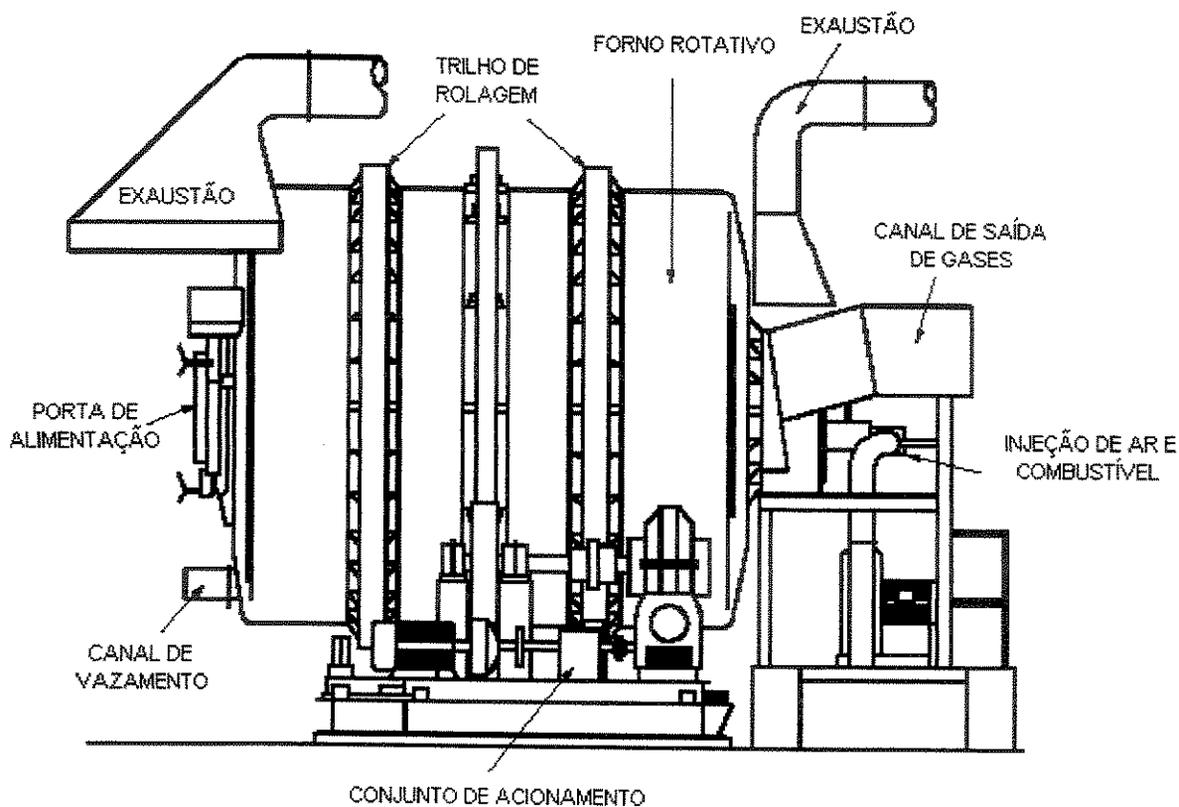


Figura 8 - Esquema de um forno rotativo (EPA, 1998)

utilizando um sistema rudimentar de quebra e separação, que nos anos sessenta, os fundidores americanos incorporaram o oxigênio na metalurgia do chumbo secundário, levando em consideração o fato de que o uso do oxigênio na fundição de outros metais já era prática comum.

O uso do oxigênio trouxe uma série de vantagens que justifica sua utilização até os dias de hoje. A mais importante é o fato de que é possível utilizar 100 % de oxigênio em fornos com atmosfera de oxidação, neutra e de redução. Mais algumas destas vantagens são relacionadas abaixo:

- Melhora o aproveitamento de calor - quando se utiliza ar como comburente toda a massa de nitrogênio que entra no forno se aquece desperdiçando parte do calor. Ao se introduzir oxigênio puro é possível reduzir o desperdício de energia no processo;

- Admite uma grande variedade de combustíveis - como o óleo pesado, gás natural, GLP (gás liquefeito de petróleo);
- Aumenta a temperatura no processo - facilitando as operações;
- Melhora a estabilidade de chama - tornando desnecessário o uso de piloto ou pós queimadores;
- Redução do volume de gás de combustão - o volume de gás residual total é reduzido em cerca de 60 a 70 %;
- Melhor combustão - combustíveis e orgânicos queimam mais completamente porque o tempo de residência é maior e a temperatura da chama é mais alta;
- Menos perda de metal na escória - aumentando-se a temperatura do processo a viscosidade do material torna-se menor possibilitando uma taxa maior de conversão do chumbo a metal e diminuindo o teor de chumbo na escória;
- Produção de tipos de escória não reativa - com a diminuição do teor de chumbo na escória, esta se torna menos tóxica e oferece menor risco ao meio ambiente em consequência da sua disposição.

4.2.4 Tratamento do Efluente Gasoso

Durante a redução do chumbo, alguns gases são formados dentro do forno tais como monóxido de carbono e dióxido de enxofre. Quando esses gases deixam o forno arrastam com ele material particulado. O objetivo do tratamento do efluente gasoso é diminuir a emissão de poluentes na forma de gás ou de material particulado para o ar ambiente. Para isso, o efluente passa por incinerador, ciclones, filtros e lavador de gases.

O efluente gasoso deve passar primeiro pelo incinerador que tem o objetivo de queimar os compostos orgânicos remanescentes, bem como oxidar o monóxido de carbono. Esse gás atravessa um trocador de calor, que o resfria à temperatura necessária para admissão na unidade de filtros de mangas. É essa unidade de filtragem que retém o material particulado contido no

gás. Por fim, o efluente passa por lavador de gás que remove gases ácidos como o SO₂, sendo enviado para a chaminé e lançado à atmosfera.

Segundo Kircher (1989), a geração, de gases tóxicos no forno de redução é um dos maiores problemas ambientais desta atividade. Um dos tratamentos mais eficiente é sua queima a 1300°C. Nesse ponto os componentes químicos são quebrados em seus constituintes que teoricamente não são considerados tóxicos. O efluente gasoso é encaminhado a um incinerador juntamente com ar de combustão e todos os componentes combustíveis tais como negro de fumo, CO, etc. são queimados. Óleo leve ou gás natural são usados como fonte de ignição. Parte do material particulado se deposita no incinerador. O gás de descarga deixa o incinerador a 850 °C e passa por trocador de calor. A temperatura de saída do gás de exaustão é de 450 °C e para que esta temperatura baixe para 150 °C o efluente gasoso é misturado com ar de diluição antes de entrar na unidade de filtragem. Todas as partículas grandes contidas no efluente gasoso são separadas em ciclone e os filtros de mangas retiram as partículas menores, deixando-o com um máximo de 10 mg/ Nm³ de conteúdo de particulado antes de entrar na chaminé de descarga. O material particulado separado nos ciclone e filtros é encaminhado para uma unidade de peletização e posteriormente para o forno. Os gases de enxofre contidos no efluente gasoso são convertidos a sulfato de cálcio pela adição de carbonato de cálcio no fluxo de gás de exaustão através de um lavador de gases. A concentração residual de gases de enxofre no gás de exaustão é menor que 300 mg/ Nm³ no processo de fundição.

Segundo Suttie (1995), o fluxo de gás quente é resfriado por diluição e depois limpo em filtros de manga. O volume de ar deslocado é considerável. Para cada tonelada de chumbo produzido, 100 toneladas de ar são extraídas e filtradas.

4.2.5 Refino de Chumbo

O chumbo é produzido em diferentes composições. Ele pode ser requerido pela indústria na forma pura ou elementar e também na forma de ligas. Para que o chumbo recuperado atinja as especificações que os processos industriais necessitam, este é submetido a um processo de refino. O processo de refino envolve calor e reações químicas. O chumbo recuperado é transportado para

um recipiente chamado panela de refino. O chumbo é aquecido e mantido à temperatura entre 400 e 500 °C. A escolha dos compostos químicos a serem adicionados no processo depende do elemento químico que se pretende manipular. Duas operações são realizadas: a extração e a adição de elementos.

A extração consiste em colocar um composto que reaja com o elemento a ser retirado. Essa reação pode ser a formação de gás, escória, etc. O processo de extração é utilizado na produção de chumbo puro e de ligas de chumbo.

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

Na produção de chumbo elementar a escolha dos mecanismos depende do metal contaminante.

Capítulo 5

Caracterização da Bateria Usada

A caracterização das baterias foi feita com o objetivo de identificar o maior número possível de elementos e compostos utilizados na fabricação da mesma e que, posteriormente, serão submetidas a tratamento térmico durante a reciclagem. O comportamento desses elementos e compostos, quando aquecidos, são de extrema importância para a avaliação ambiental e o potencial de risco da manipulação dessas sucatas. Isso porque atualmente a preocupação com a reciclagem de baterias de chumbo ácido se restringe basicamente à emissão de chumbo e dióxido de enxofre, sendo desprezados os demais componentes. Para tanto, algumas análises foram feitas e uma breve descrição sobre a técnica utilizada e sua finalidade está apresentada a seguir.

5.1 Análise Imediata

A análise imediata consiste em submeter amostras a serem analisadas a uma seqüência de etapas, que fornece as frações em massa de umidade, materiais voláteis, cinzas e carbono fixo, descritas no apêndice B. A umidade a que se refere essa análise é a água absorvida pela amostra, geralmente durante seu armazenamento. A fração de materiais voláteis é composta de hidrocarbonetos e gases tais como hidrogênio, monóxido de carbono e metano. O carbono fixo é a fração de material orgânico não liberado durante a volatilização. As cinzas são compostas basicamente de óxidos metálicos, pois estes não sofrem combustão.

A umidade é determinada por secagem em estufa a 104-110 °C (ASTM D-3173). Para a determinação da fração volátil, a amostra é submetida à temperatura de 950 °C por 6 minutos (ASTM D-3175). O teor de cinzas é determinado aquecendo-se a amostra à 750 °C por duas horas (ASTM D-3174). O carbono fixo é determinado pela diferença de massa resultante da determinação da fração volátil e da massa de cinza produzida.

5.2 Poder Calorífico

O poder calorífico de uma substância sólida é determinado utilizando-se a técnica da bomba calorimétrica (D-2015), que mede o calor liberado pela combustão da amostra com oxigênio puro a uma pressão de 3000 kPa. Esta técnica determina o poder calorífico superior a volume constante, que pode ser convertido para poder calorífico inferior por cálculos analíticos (apêndice B).

5.3 Cromatografia Gasosa

Gases ou substâncias voláteis podem ser separados utilizando-se a técnica denominada Cromatografia Gasosa. A separação baseia-se na diferente distribuição das substâncias da amostra entre uma fase estacionária (sólida ou líquida) em uma fase móvel (gasosa). A amostra é introduzida através de um sistema de injeção em uma coluna contendo a fase estacionária. O uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra, e na coluna, possibilita a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um sistema de detecção adequado na saída da coluna torna possível a identificação e quantificação destas substâncias.

O procedimento de desenvolvimento mais usado em cromatografia gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nesta corrente de gás, é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para o registrador (Collins, Braga, e Bonato, 1990).

5.4 Espectrofotometria de Absorção Atômica

A espectrofotometria de absorção atômica baseia-se na absorção de energia radiante por átomos neutros, não excitados, no estado gasoso. Uma certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver as radiações com comprimentos de onda iguais aos que ela emite quando excitada aos níveis energéticos mais altos. Na absorção atômica, o elemento a ser determinado é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que pode ser convenientemente absorvido. A lâmpada de cátodo oco é a fonte de radiação mais usada. É uma técnica sensível que permite a determinação de microquantidades de um elemento metálico numa determinada amostra (Welz, 1985).

5.5 Material Analisado e Resultados

No presente trabalho, para a caracterização das baterias foram desmontadas três unidades usadas e descartadas, de marcas diferentes e delas retiradas amostras de ácido sulfúrico, grelha, pasta e envelope separador. Cada uma dessas amostras foi analisada por, pelo menos, uma das técnicas descritas anteriormente, sendo que o poder calorífico e a análise imediata foram realizados no Laboratório Didático do Departamento de Engenharia Térmica e de Fluidos - Faculdade de Engenharia Mecânica - Universidade Estadual de Campinas. As demais análises foram feitas pelo laboratório de análises Tasqa Serviços Analíticos Ltda.

5.5.1 Análise do Ácido Sulfúrico

Neste caso foram determinados a densidade, o pH e o teor de chumbo contido no ácido, visando caracterizá-lo como efluente. O teor de chumbo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica com sensibilidade de detecção de 0,001 %. Os resultados destas análises, apresentados na Tabela 21, comparados aos limites do decreto 8.468 (de 08/09/1976) do estado de São Paulo, mostram o grau de contaminação das soluções de baterias ácidas de chumbo. Esta comparação é pertinente, já que pequenas oficinas e recuperadoras de baterias podem descartar a

solução ácida diretamente no esgoto municipal, com o objetivo de recuperar a bateria através da substituição de placas defeituosas ou diminuir o peso das baterias sucateadas que serão transportadas ao reciclador de chumbo.

No caso de efluentes líquidos descartados em sistemas de coletas de esgoto, destacamos a legislação do decreto 8468 referente ao pH do efluente e à concentração máxima de chumbo, considerando a existência ou não de sistemas de tratamento de esgoto doméstico.

Tabela 21 - Análise do ácido sulfúrico por espectrofotometria de absorção atômica

<i>Análise</i>	<i>Bateria 1</i>	<i>Bateria 2</i>	<i>Bateria 3</i>	<i>Decreto 8.468 – SP*</i>	
Densidade (g/l)	1250	1250	1260	Esgoto sem tratamento	Esgoto com tratamento
pH	0,06	0,12	0,12	5 a 9	5 a 9
Chumbo (mg/kg)	991	526	88,4	0,5	1,5

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos Ltda

* O Decreto 8.468 – SP regulariza o lançamento de efluentes em redes de coleta de esgoto.

5.5.2 Análise das Grelhas

Os dois tipos de grelhas encontrados nas baterias foram analisados por espectrofotometria de absorção atômica, com limite mínimo de quantificação de 3,0 mg/ kg e os resultados dessa análise estão apresentadas na Tabela 22. Os metais analisados foram selecionados por se tratarem de componentes usuais de ligas de chumbo. O antimônio foi encontrado em concentração relativamente baixa em comparação com dados típicos de ligas de chumbo, que é da ordem de 1 a 2 %. A presença de antimônio nos fornos de redução pode ocasionar a formação de estibina (Sb_2O_3), que é um composto considerado tóxico. Os demais metais analisados (cádmio, cromo e zinco) não foram detectados.

Tabela 22 - Medidas espectrofotométricas das grelhas

<i>Elemento</i>	<i>Bateria 1 (mg/kg)</i>		<i>Bateria 2 (mg/kg)</i>		<i>Bateria 3 (mg/kg)</i>	
	<i>Placa 1</i>	<i>Placa 2</i>	<i>Placa 1</i>	<i>Placa 2</i>	<i>Placa 1</i>	<i>Placa 2</i>
Sb	11	11	2381	3975	2224	5865
Cd	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Cr	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0
Zn	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0	<3,0

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos Ltda

5.5.3 Análise da Pasta

Foi realizada a análise de enxofre dos dois tipos de pasta encontrados em baterias. As análises foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica com limite de quantificação de 0,001 %. Com base no teor de enxofre encontrado foi calculado o teor de sulfato de chumbo contido na pasta. Esta informação é importante para se determinar a quantidade de ferro necessária na composição das cargas utilizadas em fornos de redução de chumbo. Os cálculos se encontram no apêndice A e os resultados estão apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 - Análise espectrofotométrica da pasta

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (%)</i>					
	<i>Bateria 1</i>		<i>Bateria 2</i>		<i>Bateria 3</i>	
	<i>Placa 1</i> <i>Positiva</i>	<i>Placa 2</i> <i>Negativa</i>	<i>Placa 1</i> <i>Positiva</i>	<i>Placa 2</i> <i>Negativa</i>	<i>Placa 1</i> <i>Positiva</i>	<i>Placa 2</i> <i>Negativa</i>
S	1,95	4,66	2,1	2,6	1,7	1,9
PbSO ₄ calculado	18,47	44,13	19,89	24,62	16,10	18,00

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos Ltda

5.5.4 Análise do envelope separador de Polietileno

Amostras dos envelopes separadores de polietileno foram caracterizadas como combustível e resíduo. A análise imediata e a determinação do poder calorífico foram efetuadas com o objetivo de caracterizar o material como combustível e o poder calorífico inferior foi calculado, assumindo-se um teor de 7,2 % de hidrogênio na composição do polietileno. Para caracterizar o

resíduo, as cinzas obtidas na análise imediata foram analisadas por espectrofotometria de absorção atômica e considerados alguns elementos. Os resultados encontram-se nas tabelas 24 e 25.

Tabela 24 - Caracterização dos envelopes separadores

<i>Análise Imediata de Polietileno do envelope separador</i>				<i>Poder Calorífico Superior</i>	<i>Poder Calorífico Inferior</i>
<i>(% b.s.)</i>					
<i>Umidade</i>	<i>Voláteis</i>	<i>Carbono Fixo</i>	<i>Cinzas</i>	<i>(MJ/kg)</i>	<i>(MJ/kg)</i>
1,91	4,24	48,81	46,95	22,07	20,06

Análise realizada no Laboratório Didático – DETF - FEM – Unicamp

Tabela 25 Análise espectrofotométrica das cinzas dos envelopes separadores de polietileno

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

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos Ltda

Para efeito de comparação, apresentamos dados típicos de outros combustíveis e resíduos na Tabela 26. Os resultados mostram que o envelope separador é uma fonte de carbono que pode ser aproveitada no processo de reciclagem de chumbo para promover a atmosfera redutora dentro do forno, necessária para reduzir o óxido de chumbo a chumbo metálico. O poder calorífico de 20,06 MJ/ kg permite sua utilização como combustível, equivalente a outros combustíveis. Este material produz alto teor de cinzas quando sofre combustão, gerando um resíduo de quase 50 % de sua massa inicial. Além da geração de resíduos em grande quantidade ser indesejável para um combustível, no caso dos separadores, suas cinzas estão contaminadas com 2,6 % de chumbo, caracterizando-a como resíduo perigoso. Portanto uma boa aplicação para os separadores é submeter os separadores ao processo de reciclagem de chumbo. Como vantagens ele fornecerá energia e carbono ao processo. Como desvantagem aumenta o volume de escória do processo. Segundo Jolly e Rhin (1994), a percentagem de separadores na composição das baterias é de 2 %, portanto para cada tonelada de matéria prima colocada no forno haverá um aumento de 10 kg na massa de escória gerada no processo de reciclagem.

Tabela 26 - Caracterizações típicas de alguns combustíveis sólidos

<i>material</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>Voláteis (%)</i>	<i>Carbono Fixo (%)</i>	<i>Cinzas (%)</i>	<i>Poder calorífico inferior (MJ/kg)</i>
Eucalipto	16	81,42	17,82	0,79	19,42
Bagaço de cana	45	73,78	14,95	11,27	17,33
Carvão Mineral	10,5	24	22,6	53,4	10,04
Carvão vegetal	3,4	7	92	1	32,02
Separador de bateria (polietileno)	2,22	4,24	48,81	46,94	20,06

Fonte: Sanchez, 1994, Behainne, 1999 e Ravaglia, 1965

Capítulo 6

Visitas às Plantas Industriais de Reciclagem de Chumbo

Este capítulo tem como objetivo discorrer a respeito das características e procedimentos observados durante as visitas realizadas às recicladoras de chumbo. É feita uma abordagem descritiva com relação à recepção das baterias, ao processo de separação dos componentes, aos fornos de reciclagem, às instalações bem como aos demais procedimentos tais como o transporte e armazenamento dos materiais.

6.1 Sumesa Sulina de Metais S/A

A indústria Sumesa Sulina de Metais, localizada em Cachoeirinha – RS está instalada em uma área industrial e produz, aproximadamente, 11.000 toneladas de chumbo reciclado por ano. Além de recuperar chumbo, possui também uma planta de reciclagem de alumínio.

Recebimento de Baterias

Esta empresa recebe baterias de diversas fontes, tais como sucateiros, recondicionadores e revendedores. O recebimento das baterias é feito manualmente, sendo que os trabalhadores, em pé na carroceria do caminhão de transporte, lançam as baterias para uma área de estocagem. Esta área é coberta, sem paredes, possui o solo impermeabilizado com uma camada asfáltica e canaletas que recolhem o resíduo líquido proveniente de vazamentos de baterias.

Processo de Separação dos Componentes da Bateria

Posteriormente as baterias inteiras e ainda contendo ácido são colocadas, manualmente, em uma correia alimentadora que abastece um moinho de martelos, onde ocorre a trituração das baterias. A Figura 9 apresenta a planta de separação hidráulica.

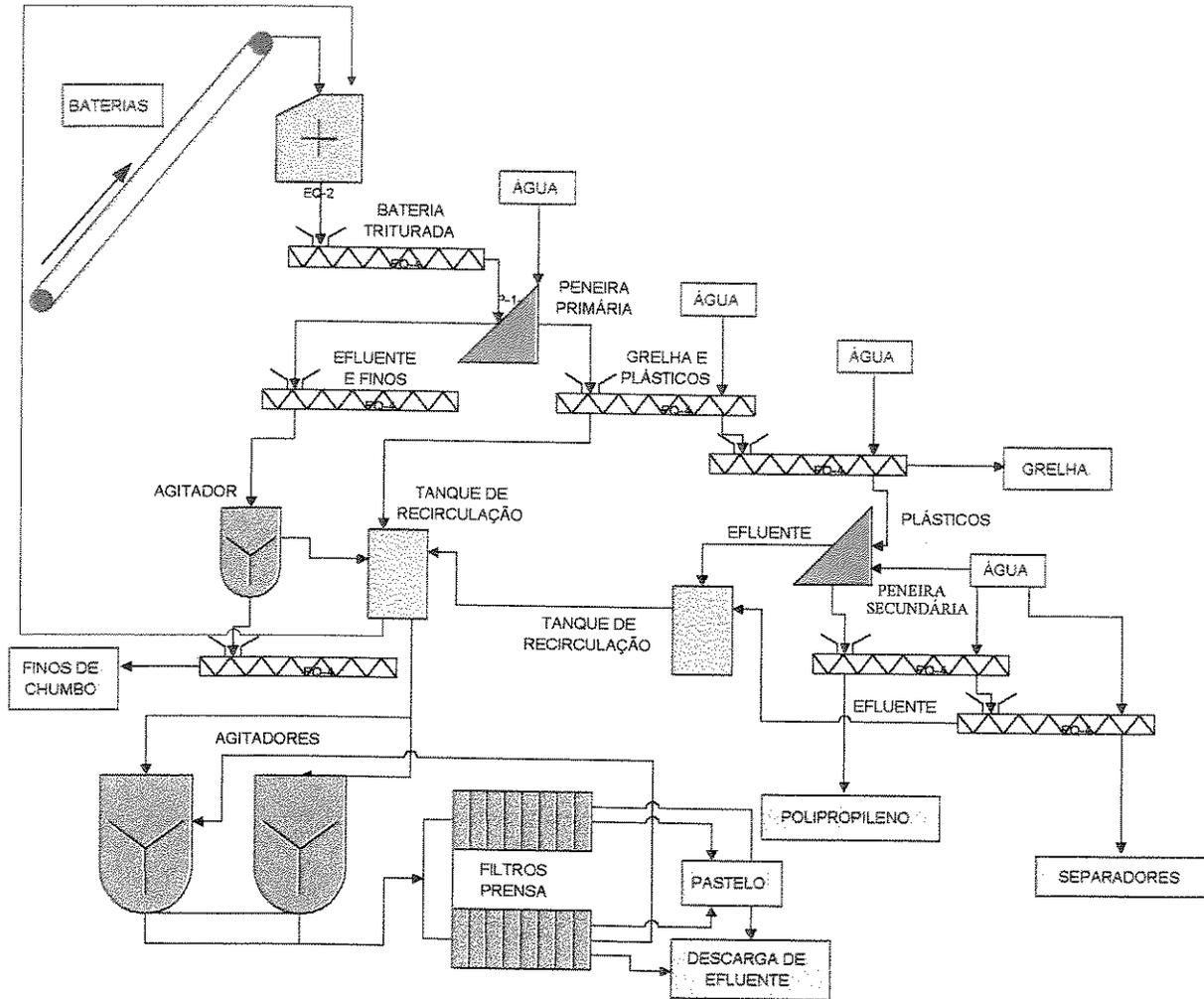


Figura 9 - Separação hidráulica de baterias de chumbo-ácido

Através de uma rosca transportadora, o produto obtido no moinho é levado para uma peneira primária, na qual sofre agitação e se separa por processo hidráulico, isto é, através da diferença de densidade, em duas fases: uma fração leve, composta de plásticos e borrachas que é retirada pela parte superior da peneira e uma fração pesada, composta de metais que é retirada pela parte inferior. Em seguida, o produto proveniente da fração leve é depositado numa rosca

transportadora que descarrega seu conteúdo em uma peneira secundária e o resultante da fração pesada é disposto para utilização em forno de redução. Tais resíduos metálicos são armazenados em um galpão coberto e pavimentado.

Os plásticos são separados na peneira secundária: o polipropileno flutua e é retirado da superfície da peneira por uma rosca transportadora e o polietileno, juntamente com outros plásticos, é retirado pela parte inferior da peneira, através de rosca transportadora e disposto como resíduo no pátio da empresa. Posteriormente, o polipropileno é seco, embalado e enviado para uma unidade de reciclagem. Durante essa etapa a pasta da bateria, composta de óxido de chumbo, forma uma suspensão na água durante a agitação. Essa pasta é extraída da água através de um filtro prensa, sendo que a torta resultante é acondicionada em sacos com alças e transportada por empilhadeira. Esse tipo de torta retém muita umidade e há drenagem de efluentes com resíduo de chumbo durante o transporte. Em seguida é disposta para utilização em forno de redução. O efluente é enviado para uma estação de tratamento.

Processo de Redução

Para o processo de redução do resíduo metálico, é preparada, em frente ao forno, uma mistura composta de resíduos metálicos de chumbo, cavacos de ferro e carvão vegetal. A grelha e a pasta são processadas separadamente, ou seja em bateladas diferentes. É utilizado forno rotativo que apresenta a porta de alimentação da carga localizada na parte dianteira e o queimador, bem como a exaustão dos gases de combustão, na parte posterior. Além disso, utiliza gás natural como combustível e oxigênio como comburente, atingindo uma temperatura de 1200 °C. Após a conversão da sucata metálica, o chumbo líquido é drenado pela parte frontal inferior do forno, seguido pela drenagem da escória (sobrenadante). O chumbo metálico é enviado para painéis de refino, enquanto que a escória se solidifica em cadinhos à temperatura ambiente e é enviada para aterro industrial.

Refino

O chumbo é transportado em cadinhos para as painéis de refino, que estão localizadas próximas do forno de redução. Após o refino, o chumbo é colocado em formas, resfriado com duchas de água e encaminhado para estocagem. A escória do refino, por sua vez, é recolhida em

cadinhos, resfriada à temperatura ambiente, desenformada e processada no forno de redução juntamente com outras bateladas.

Tratamento do Efluente Gasoso

Logo após a saída do forno, é adicionado aos gases de exaustão uma determinada quantidade de ar, e essa mistura ar/gás passa por um incinerador com o objetivo de queimar os resíduos orgânicos remanescentes do forno. Posteriormente, o efluente gasoso passa por trocador de calor (resfriador a ar), com o objetivo de baixar sua temperatura para aproximadamente 150°C, a fim de possibilitar o processo de filtragem em filtros de mangas. O material particulado recolhido na unidade de filtragem é enviado para o forno de redução, integrando sua carga. É importante salientar que todo resíduo sólido obtido ao longo do processo de tratamento do efluente gasoso retorna ao forno juntamente com a carga

Tratamento do Efluente Líquido

Todo o efluente líquido gerado no processo é tratado em ETE (Estação de Tratamento de Efluente). A Figura 10 apresenta a planta da ETE utilizada por esta empresa.

O efluente proveniente das operações de reciclagem é enviado para dois tanques de sedimentação, instalados em série, onde ocorre a precipitação do material sólido que forma o lodo. Posteriormente o efluente líquido é enviado para um reator e a ele são adicionados polieletrólitos líquidos, cal e soda, que retiram do efluente resíduos de chumbo e de sulfatos. Em seguida o efluente passa por um decantador de lamelas e por filtros prensa. No filtro prensa há a separação da fase sólida, em forma de torta que é enviada para o forno de redução. A água tratada é armazenada em tanques e serve como água de recirculação para suprir a planta de separação hidráulica, bem como manter umedecido o solo da empresa.

6.2 Tamarana Metais

A indústria Tamarana Metais iniciou suas atividades em 1995, na cidade de Tamarana – PR. Esta empresa possui certificação ambiental ISO 14001, produz cerca de 12.000 toneladas de chumbo reciclado por ano e está instalada próxima a áreas agrícolas

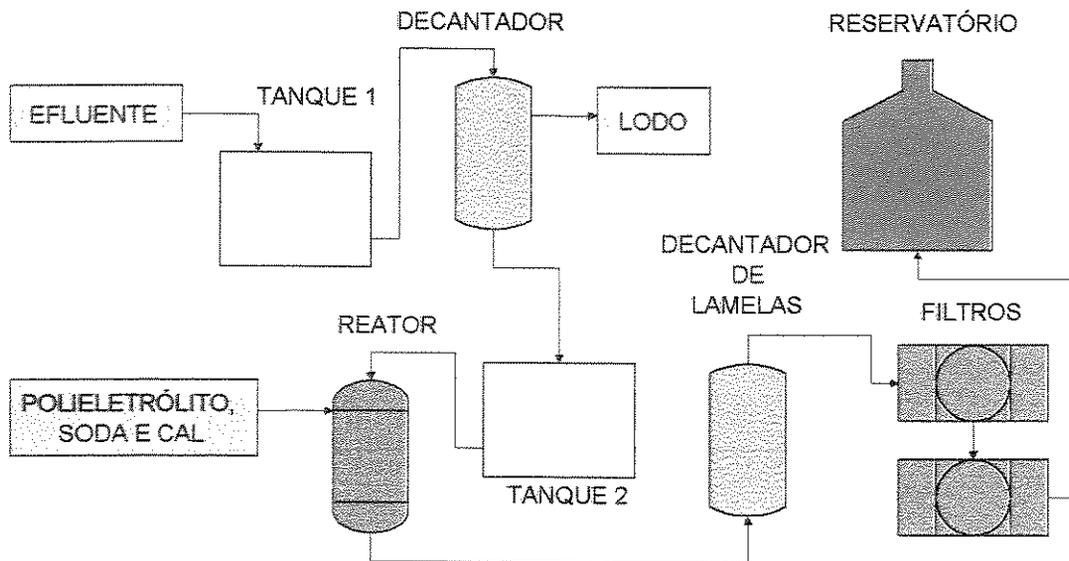


Figura 10 - Esquema da Estação de Tratamento de Efluentes utilizada pela empresa Sumesa Sulina de Metais

Recebimento das Baterias

Esta empresa trabalha principalmente com prestação de serviços de recuperação de chumbo, recebendo baterias e sucatas de outras empresas. Grande parte das baterias é recebida acondicionada em *pallets* sendo armazenadas em galpão fechado.

Separação dos Componentes da Bateria

A separação dos componentes consiste em processo manual. A tampa da bateria é separada da caixa utilizando-se uma serra. Em seguida o ácido é drenado e recolhido em reservatório. Após a drenagem as placas são retiradas da caixa, sendo que nesse processo de separação as placas permanecem inteiras (não são trituradas). Além disso, os separadores e as placas vão alimentar o forno numa única etapa. A tampa e a caixa são trituradas, empacotadas e enviadas para unidade de reciclagem de polipropileno.

Processo de Redução

Posteriormente, as placas inteiras e os separadores das baterias são enviados para o forno de redução. A esse resíduo é adicionado carvão e ferro para compor a carga do forno. Esta planta utiliza forno rotativo que apresenta porta de alimentação da carga e queimador localizado na parte frontal do forno e a exaustão dos gases de combustão, na parte posterior. Este forno utiliza óleo de xisto como combustível e oxigênio como comburente, sendo que a temperatura de trabalho é de aproximadamente 1100 °C. A retirada do chumbo líquido é feita por drenagem pela dianteira do forno, sendo que a fase pesada, composta de chumbo, é retirada primeiro e a escória, que é mais leve, é retirada posteriormente. A escória, por sua vez, é recolhida em cadinhos, resfriada à temperatura ambiente, desenformada e armazenada em um galpão coberto, aberto (sem paredes) e depositada no solo. Posteriormente, é recoberta por material plástico e aterrada dentro dos limites da empresa.

Refino

O chumbo recuperado é levado para as painéis de refino, que estão localizadas ao lado dos fornos. Após o refino, o chumbo é colocado em formas, resfriado com duchas de água e encaminhado para estocagem.

Tratamento do Efluente Gasoso

O efluente gasoso gerado dentro do forno é enviado para um sistema de tratamento. Inicialmente, o gás atravessa 40 metros de tubulação, que serve para promover seu resfriamento por convecção natural. Depois de resfriado o gás passa por um ciclone que retira as partículas sólidas maiores e em seguida por filtros de mangas, onde o material particulado é separado e recolhido. Em seguida passa por uma torre de lavagem, onde os gases de enxofre são absorvidos em solução de hidróxido de sódio, que é nebulizada no alto da torre em contra corrente com o gás. Esta solução reage com os gases de enxofre formando sulfato de sódio, que se precipita depositando-se na base da torre.

Tratamento de Efluentes Líquidos

O efluente líquido proveniente das operações de reciclagem é tratado em ETE. A água tratada é enviada para uma lagoa impermeabilizada antes de ser descartado no meio ambiente através de um sumidouro no solo.

O efluente doméstico, por sua vez, é tratado em outra ETE. A água utilizada pela cozinha e sanitários é recolhida e enviada para tratamento. O efluente é depositado num tanque subterrâneo, cuja parte superior consiste de um filtro por onde a água passa e se separa da fração sólida, sendo encaminhada para um segundo tanque subterrâneo que descarta essa água no meio ambiente. A fração sólida se acumula no primeiro tanque que é inutilizado após certo período de uso.

É importante salientar que todas as partes da empresa onde circulam caminhões, trabalhadores, baterias e seus resíduos, são pavimentadas, umedecidas e varridas. Os caminhões possuem seus pneus lavados na portaria, sendo esse procedimento utilizado na entrada e na saída. A água de lavagem é recolhida em canaletas e enviadas para a ETE.

6.3 Tonolli do Brasil

A indústria Tonolli do Brasil está localizada em Jacareí, SP Sua capacidade instalada é de 36000 toneladas por ano de chumbo, mas sua produção atual é de 12.000 toneladas por ano. Produz 57 tipos de ligas diferentes por mês, sendo que, cerca de 2000 ton/ ano de liga se destina à fabricação de dispositivos para balanceamento de rodas e 100 ton/ ano à fabricação de munição. Esta indústria está instalada próximo a área agrícola.

Recebimento de Baterias

Esta empresa recebe baterias e sucatas de diversas procedências. Não foram obtidas informações sobre o recebimento de baterias.

Separação dos Componentes da Bateria

A separação dos componentes de bateria é feita através de uma unidade de separação. As baterias inteiras e contendo ácido são colocadas em um silo que alimenta um moinho de martelos. As baterias são trituradas e enviadas para um separador hidráulico de fundo cônico, onde se separa a parte metálica da parte plástica. A fração metálica é retirada e disposta para utilização em forno de redução e a fração plástica passa por um agitador onde o polipropileno é separado do polietileno e de outros plásticos. Semelhantemente à fábrica da Sumesa Sulina de Metais, o polipropileno, flutua e é retirado pela parte superior do agitador, seco, embalado e enviado para

um reciclador de plásticos. O polietileno é retirado pelo fundo do agitador e incorporado à carga do forno. A pasta encontra-se em suspensão no efluente utilizado neste processo. Esse efluente é submetido a filtragem em filtros prensa. A torta obtida na filtragem, composta de finos de chumbo e pasta, é adicionada à carga. O ácido é recolhido com o efluente líquido gerado na planta de separação hidráulica e tratado em ETE.

Processo de Redução

A carga do forno é composta de grelha, pasta, polietileno, ferro, carvão e cal. A mistura da carga é feita em local fechado e enviada para um silo de alimentação do forno. Este é alimentado pela parte posterior, onde também se encontra a saída dos gases de combustão. O queimador está posicionado na parte frontal do forno, que trabalha a 1200 °C, com utilização de óleo combustível e ar enriquecido com oxigênio. O chumbo convertido e a escória são retirados pela parte posterior do forno.

Refino

O chumbo líquido, recém retirado do forno, é transportado para a panela de refino através de bomba. As panelas ficam distantes do forno e não possuem sistema de exaustão. A temperatura utilizada para o refino se encontra na faixa de 400 a 600 °C. Não foram obtidos detalhes sobre o processo de refino.

Tratamento de Efluente Gasoso

Existe exaustão na porta de alimentação do forno de redução e na saída dos gases. Na saída dos gases de combustão há admissão de ar, baixando a temperatura do efluente gasoso. Além disso, o efluente gasoso percorre uma tubulação longa que promove o resfriamento através da troca de calor com o ambiente. O gás é filtrado através de filtros de mangas e, posteriormente, passa por lavador de gases, sendo finalmente enviado para a chaminé. Todos os resíduos sólidos gerados no forno e nos filtros voltam para o forno e se incorporam à escória.

Tratamento do Efluente Líquido

O efluente líquido gerado no processo é tratado em ETE e enviado para uma lagoa de estabilização. A água da chuva também é captada por sistema de coleta implantado ao longo do

perímetro de toda a empresa, incorporando-se ao efluente em estado final de tratamento. Após a passagem pela lagoa, o efluente é descartado.

Capítulo 7

Dados Obtidos nas Visitas

Diversos dados foram obtidos das empresas durante e após as visitas realizadas. Através desses dados foi possível obter-se alguns indicadores ambientais. Essas informações e os cálculos efetuados a partir delas estão descritos a seguir.

7.1 Análise de matéria-prima

A Tabela 27 apresenta uma composição química típica dos resíduos mais utilizados como matéria prima na recuperação de chumbo. Conhecendo-se a composição da matéria prima pode-

Tabela 27 - Características de uma matéria-prima típica a ser processada

<i>Elemento</i>	<i>Resíduo (%)</i>		
	<i>Pasta</i>	<i>Grelha</i>	<i>Placa</i>
Sb	0,63	1,88	1,6
As	0,03	0,32	0,2
Sn	0,04	0,35	1,0
Cu	0,26	0,14	0,14
Zn	<0,001	<0,001	0,001
Cd	<0,002	<0,001	0,003
Pb	99,04	97,6	97,17

Análise fornecida pela Sumesa Sulina de Metais

se calcular a quantidade de insumos necessária para a redução de chumbo através de estequiometria de reação.

7.2 Análise de carvão vegetal

Foram feitas a análise imediata e a determinação do poder calorífico de amostras de carvão vegetal utilizadas na composição da carga. Os resultados apresentados na Tabela 28 são comparados com dados típicos de carvão vegetal, encontrados na literatura e apresentados nas Tabelas 29 e 30. Os resultados de carbono fixo e materiais voláteis mostram que o carvão analisado foi carbonizado a uma temperatura menor que 300 °C. As amostras apresentam alto teor de umidade. O carvão adquire umidade, ao entrar em contato com água, durante o armazenamento ou transporte. Esta característica é indesejável, pois acarreta um gasto maior de energia destinada a evaporar essa água contida no carvão, como pode ser observado nos valores de poder calorífico inferior apresentados nas tabelas 28 e 29. A análise imediata indicou alto teor de cinzas, comparado com um carvão típico. É possível que o alto teor de cinzas encontrado seja

Tabela 28 - Caracterização do carvão vegetal utilizado em fornos de redução

<i>Análise Imediata de carvão vegetal (percentagem em Base Seca)</i>					<i>Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)</i>
	<i>Umidade</i>	<i>Voláteis</i>	<i>Carbono Fixo</i>	<i>Cinzas</i>	
Sulina	95,26	35,11	44,80	20,62	12,3
Tamarana	69,12	40,09	52,36	22,62	13,1

Análise realizada no Laboratório Didático – DETF – FEM - Unicamp

Tabela 29 - Dados típicos de carvão vegetal obtidos na literatura (b.s.)

<i>Temperatura de carbonização (°C)</i>	<i>Carbono Fixo (%)</i>	<i>Material Volátil (%)</i>	<i>Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)</i>
300	68	42	27,8
500	86	33	33,55
700	92	30	33,3

Fonte: Penedo, 1981

decorrente de solo e outros sedimentos incorporados ao carvão durante a manipulação, armazenamento e transporte do carvão vegetal. O aumento do teor de cinzas no carvão acarretará um acréscimo na quantidade de escória gerada no forno de redução.

Tabela 30 – Composição elementar de carvão vegetal típico

<i>Temperatura de carbonização (°C)</i>	<i>Composição elementar (%)</i>		
	<i>Carbono</i>	<i>Hidrogênio</i>	<i>Oxigênio</i>
300	73,2	4,9	21,9
500	89,2	3,1	6,7
700	92,8	2,4	4,8

Fonte: Penedo, 1981

7.3 Consumo de insumos

As Tabelas 31 a 35 apresentam cinco exemplos de consumo dos componentes fundentes, combustível e oxigênio para a redução de resíduos metálicos de baterias. O consumo de GLP apresentado na Tabela 31 é utilizado no refino do chumbo recuperado. A soda líquida, também apresentada na Tabela 31, é utilizada no lavador de gases para a retirada dos gases de enxofre. As tabelas 32 a 34, apresentam também a produção de escória gerada no forno durante o processo de recuperação do chumbo. A Tabela 35 traz o consumo de gás natural e oxigênio por quilograma de chumbo produzido.

Tabela 31 - Consumo mensal de Insumos para a produção de chumbo

<i>Insumos</i>	<i>Consumo (t)</i>	<i>Consumo específico (t/t de Pb convertido)</i>
GLP	17,1	0,0248
Oxigênio (Nm ³)	128,2 (Nm ³)	185,9 (Nm ³)
Óleo de Xisto	35,8	51,9
Soda Líquida	20,6	29,9
Limalha de Ferro e Carvão	231,8	326
Produção de Chumbo	689,4	1,0

Dados fornecidos pela Tamarana Metais SA

Tabela 32 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da pasta

<i>Insumos</i>	<i>Batelada 1 (kg)</i>	<i>Batelada 2 (kg)</i>	<i>Batelada 3 (kg)</i>
Pasta	1300	1310	1510
Ferro + Carvão	350	380	1067
Pb convertido	480	740	970
Escória	145	115	190

Tabela fornecida pela Sumesa Sulina de Metais AS

Tabela 33 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da grelha

<i>Insumos</i>	<i>Batelada 1 (kg)</i>	<i>Batelada 2 (kg)</i>	<i>Batelada 3 (kg)</i>
Grelha	1714	1750	1680
Ferro + Carvão	192	200	105
Pb convertido	1420	1525	1360
Escória	200	375	315

Tabela fornecida pela Sumesa Sulina de Metais AS

Tabela 34 Consumo de insumos para a produção de chumbo a partir da placa

<i>Insumos</i>	<i>Batelada 1 (kg)</i>	<i>Batelada 2 (kg)</i>
Placa	1410	1440
Ferro + Carvão	220	230
Pb convertido	980	1040
Escória	590	560

Tabela fornecida pela Sumesa Sulina de Metais S.A.

Tabela 35 – Consumo de insumos para a produção de chumbo utilizando-se grelha + pasta

<i>Insumo</i>	<i>Batelada 1 (kg)</i>	<i>Batelada 2 (kg)</i>	<i>Batelada 3 (kg)</i>	<i>Batelada 4 (kg)</i>
Grelha	2390	1680	2100	2740
Pasta	5530	5380	5680	5510
Ferro + Carvão	1750	1745	1840	1720
Pb Produzido	4989,6	4306,6	4668	5032,5
Consumo GN Nm ³	669	572	449	355
Consumo O ₂ Nm ³	1339	1143	899	711
Nm ³ GN/ kg Pb produzido	0,134	0,132	0,096	0,070
Nm ³ O ₂ / kg Pb produzido	0,268	0,265	0,192	0,141

Tabela fornecida pela Sumesa Sulina de Metais S.A.

7.4 Análise de escória

As tabelas 36 e 37 apresentam os resultados de duas análises de escórias de forno de redução de chumbo. A Tabela 36 contém a caracterização de uma amostra de escória, escolhida aleatoriamente, feita por espectrofotometria de absorção atômica. Os metais analisados foram selecionados com base nos elementos metálicos que conferem periculosidade aos resíduos a serem dispostos, citados na Norma NBR 10004. A concentração de chumbo encontrada foi de 1,4% em massa, caracterizando a escória como resíduo perigoso, segundo a listagem nº 9 da referida norma, que estabelece um teor máximo de 1000 mg/kg ou 0,1 %. A Tabela 37 apresenta a análise de uma escória típica, fornecida pela indústria. Os teores de chumbo apresentados pelas duas amostras, de 1,5 a 2,5 %, caracterizam esse material como resíduo perigoso (classe I), segundo a Norma de resíduos sólidos – NBR 10004.

Tabela 36 - Caracterização de uma escória típica de forno de redução de chumbo secundário

<i>Elemento</i>	<i>Concentração (mg/kg)</i>
Al	9862
Sb	46
As	68
Cd	1,2
Pb (%)	1,4
Co	<3,0
Cu	318
Cr	483
S (%)	0,77
Fe (%)	20,1
Mg	5741
Mn	0,41
Ni	10,9
Ag	<3,0
Selênio	<3,0
Zn	1614

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos

Tabela 37 - Composição química de uma escória típica

<i>Elemento</i>	<i>Amostra 1 (%)</i>	<i>Amostra 2 (%)</i>
Pb	2,13	1,61
Fe	56,34	55,61
Si	8,0	11,0
S	1,78	1,36

Análise fornecida pela Tamarana Metais S.A.

7.5 Água do lavador de gases

Foi analisada a água do lavador de gases para investigar a possível retenção de compostos orgânicos voláteis nesta etapa do processo. Os compostos identificados e os resultados dessa análise, feita por cromatografia gasosa, com limite mínimo de detecção de 15,2 µg/l estão apresentadas na Tabela 38. A lista de todos os compostos analisados encontram-se no anexo.

Tabela 38 - Análise cromatográfica da água do lavador de gases

<i>Composto Volátil</i>	<i>Concentração (µg/l)</i>
Clorodibromometano	39,7
Diclorobenzeno	378
Diclorometano	20,5
Estireno	255

Análise realizada pela Tasqa Serviços Analíticos Ltda

A fim de estabelecer a toxicidade e o conseqüente dano ambiental, ao serem emitidos na natureza, foi feita uma breve explicação sobre cada um desses compostos.

Clorodibromometano

O clorodibromometano é prejudicial se ingerido, inalado ou absorvido através da pele. Causa irritação nos olhos e na pele. É irritante para as mucosas e membranas do trato respiratório superior e possui efeito narcótico. Exposição prolongada a este composto pode causar náuseas, vertigem, dor de cabeça (Lenga, 1985).

Diclorobenzeno

O diclorobenzeno é prejudicial se ingerido, inalado ou absorvido através da pele. Seu vapor é irritante aos olhos, mucosas e membranas do trato respiratório superior. A exposição a este composto pode causar náuseas, vertigem, dor de cabeça, danos ao fígado e aos rins (Lenga, 1985).

Diclorometano

O diclorometano é um líquido muito volátil e pode ser decomposto em ácido clorídrico, monóxido de carbono e anidrido carbônico por meio de aquecimento. O homem se intoxica através dos vapores ou do contato direto com essa substância. Ela pode atacar o sistema nervoso e provocar vômitos, desmaios, dores de cabeça, lesões no fígado e na pele (www.eq.uc.pt/~mena3/diclorometano).

Estireno

O estireno é líquido incolor e viscoso. A intoxicação do homem por esse composto ocorre por inalação. A exposição aguda causa vertigem e irritação das mucosas oculares e respiratórias, enquanto que a exposição crônica pode provocar uma ação depressiva no sistema nervoso, desordens digestivas e irritação nas vias respiratórias e mucosas oculares (www.eq.uc.pt/~mena3/estireno).

7.6 Análise de chaminé

As Tabelas 39 e 40 apresentam resultados típicos de análises de chaminé para dois diferentes fornos, com diferentes composições de equipamentos de controle da poluição do ar

Tabela 39 - Análise típica de chaminé para um forno com capacidade nominal de 4000 kg de chumbo produzido, com tempo de batelada de 6 a 8 horas

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	72
Vazão (b.s.) (Nm ³ /h)	10069
Vazão (b.u.) (Nm ³ /h)	13142
Material particulado (mg/ Nm ³)	19,54
Umidade (% vol.)	2,3

Análise fornecida pela Sumesa Sulina de Metais

Tabela 40 – Análise típica de chaminé para um forno com capacidade nominal de 5000 kg de chumbo produzido, com tempo de batelada de 6 a 8 horas

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	29
Vazão (Nm ³ /h)	13046,7
Material particulado (mg/ Nm ³)	15,9
Chumbo (mg/ Nm ³)	0,3
SO ₂ (mg/ Nm ³)	41,6
SO ₃ (mg/ Nm ³)	0,6
Umidade (%vol.)	3,0

Análise fornecida pela Tamarana Metais S.A.

A Tabela 41 apresenta os fatores de emissão de material particulado total e chumbo, por quilograma de chumbo produzido, calculados a partir das análises de chaminé. Os resultados são comparados com dados fornecidos por EPA, 1998.

Embora os dados não sejam completos, é possível concluir-se que as emissões apresentadas estão abaixo de emissões típicas fornecidas pela literatura consultada. Pode-se observar também que, mesmo se utilizando lavador de gases para a remoção de gases ácidos, ainda há uma emissão de SO₂.

Tabela 41– Fatores de emissão para fornos de reciclagem de chumbo tipo rotativos

<i>Fonte</i>	<i>Equipamento de controle</i>	<i>Material Particulado mg/ kg Pb convertido</i>	<i>Material Particulado Faixa mg/ kg Pb convertido</i>	<i>Chumbo mg Pb/ kg Pb convertido</i>	<i>Chumbo Faixa mg Pb/ kg Pb convertido</i>
Sumesa	Filtros de manga	19,54	236 – 315	—	—
Tamarana	Filtros de manga + Lavador de gases	15,9	311 – 415	0,3	5,9 – 7,8
EPA, 1998	Filtros de manga	—	—	14,0	8,0 – 26,0
	Filtros de manga + Lavador de gases	—	—	9,5	8,5 – 11,0

Capítulo 8

Análise dos Processos Estudados

Durante as visitas realizadas foram percebidos vários pontos passíveis de melhorias que permitiriam minimizar a contaminação pelo chumbo no manuseio das baterias.

8.1 Coleta de baterias

No Brasil, a coleta de baterias automotivas usadas não é organizada. A maior parte das baterias são trocadas em oficinas mecânicas, compradas em lojas especializadas em produtos para automóveis ou até mesmo compradas em hipermercados. Em nenhum desses casos a compra de uma bateria nova está formalmente vinculada à entrega da bateria usada. Por isso, várias baterias são dispostas no ambiente ou acumuladas de forma indevida em sucateiros. Além de serem armazenadas sem o cuidado apropriado, uma prática comum é a drenagem do ácido sulfúrico contido na bateria em esgoto comum (urbano). O objetivo dessa drenagem é diminuir o peso da bateria e com isso minimizar o custo do transporte das mesmas. Esse procedimento gera a contaminação de águas com chumbo, pois parte da pasta que compõe a placa das baterias se desagrega e se deposita no fundo da caixa da bateria. Ao efetuar-se a drenagem do ácido, parte desse depósito é arrastado com ele.

É importante que a coleta de baterias seja sistematizada para que, principalmente o descarte de ácido e o armazenamento das unidades sejam praticados de forma segura. Isto pode ser feito

através do estabelecimento de uma rede de coleta organizada e gerenciada, por exemplo, por um consórcio de recicladores ou fabricantes de baterias.

A coleta do ácido, seu tratamento e disposição final devem ser efetuados pelas recicladoras, que conhecem o manuseio adequado de baterias e as operações de produtos contendo chumbo.

O transporte das baterias do ponto de coleta até a recicladora pode ser feito em *pallets* empacotados ou *containeres* trazendo assim maior segurança nas operações de carregamento de caminhões, transporte e descarregamento dessas unidades.

8.2 Recebimento de baterias

O transporte das baterias normalmente não é executado pelo reciclador e nem de maneira organizada. A responsabilidade do reciclador inicia-se com o recebimento do produto, que por ser proveniente de várias partes do país e de diversas fontes, não está padronizado. Algumas medidas podem ser adotadas pelo reciclador para melhorar a segurança no transporte das baterias, como por exemplo a exigência de que elas venham lacradas, embaladas e com todo o seu conteúdo ácido. Por outro lado essa exigência pode dificultar a obtenção de sucatas por parte dos recicladores.

8.2.1 Recebimento

Geralmente as baterias usadas quando chegam à planta de reciclagem pode estar nas seguintes condições: baterias lacradas, baterias drenadas (sem ácido sulfúrico) ou placas soltas (vindas de recondicionadores de baterias). As baterias lacradas oferecem menos problemas na estocagem. Elas devem ser descarregadas e armazenadas sempre com a tampa para cima, para que não ocorra vazamento de ácido e, conseqüentemente, algum acidente.

8.2.2 Descarregamento

As baterias recebidas empacotadas em *pallets* oferecem baixo risco de acidentes. O descarregamento de unidades soltas deve ser feito de modo a evitar o derramamento de ácido. Isso pode ser feito utilizando-se uma esteira móvel ou outro dispositivo de descarregamento de modo a possibilitar o empilhamento em *pallets*.

Outra possibilidade seria o descarregamento e armazenagem das baterias em *containeres* impermeabilizados e com tampa. Neste caso deveria haver sistema de exaustão para evitar o acúmulo de gases provenientes da volatilização do ácido sulfúrico. Esses containeres poderiam ainda serem descarregados diretamente em um silo que alimentaria o triturador da planta de separação.

8.2.3 Armazenamento

O local de armazenagem deve ser seco e ventilado para não haver acúmulo de vapores de ácido. No caso de placas de baterias, estas devem ser mantidas em containeres. O local de armazenagem deve ser murado, coberto, pavimentado, impermeabilizado e possuir sistema de drenagem de efluentes. O muro evita que, caso haja algum acidente com perda de ácido, este não se espalhe. A cobertura evita que, no caso de chuvas, esta área seja excessivamente molhada. A pavimentação impermeabilizada protege o solo contra a infiltração de ácido sulfúrico contendo chumbo e permite uma drenagem eficiente, em caso de derramamento indevido desse material. O sistema de drenagem deve recolher o efluente gerado na limpeza dessa área de trabalho e destiná-lo à estação de tratamento de efluentes.

8.3 Separação

No caso da separação hidráulica, a planta deve se localizar perto do forno, pois a pasta da bateria, mesmo tendo sido submetida a prensagem, retém alto grau de umidade. Essa pasta deve

permanecer em escoadouros até que toda fase líquida nela contida possa ser drenada antes de transportada tanto para armazenamento, quanto para carregamento do forno.

No caso de separação manual, os componentes não entram em contato com a água, mas são geradores potenciais de partículas. Essa operação deve ser efetuada em local específico, com exaustão local e sistema de drenagem para efluentes gerados na limpeza local. O ácido deve ser recolhido em reservatório individual para posterior tratamento ou reciclagem. As placas separadas, devem ser armazenadas em *containeres*. As caixas picadas podem ser armazenadas em sacos plásticos ou *containeres*.

8.4 Armazenamento de Matéria Prima

O armazenamento, tanto da sucata metálica de chumbo quanto dos outros materiais que compõem a carga utilizada no forno, deve ser feita em local com parede, cobertura, exaustão e sistema de drenagem de efluentes para evitar a contaminação do ar e água por material particulado. É aconselhável que a área de estocagem esteja próxima do forno.

8.5 Fornos

Normalmente as operações envolvendo o forno de reciclagem são as mais bem controladas por todas as recicladoras. Essa é a etapa que mais emite partículas e gases, incluindo-se um fator muito importante que é a elevação da temperatura. O material particulado e os gases gerados dentro do forno são retirados à temperatura acima de 800 °C. Todo esse efluente gasoso deve passar por um incinerador para que possa ocorrer a queima de possíveis compostos orgânicos originados devido a atmosfera redutora do forno. No caso de forno rotativo existe a possibilidade de emissões fugitivas que ocorrem na porta de carga e na junção existente entre a saída do forno e o incinerador. Essas emissões podem ocorrer principalmente no início do processo onde a geração de gases devido a devolatilização do carvão é mais intensa.

Após a incineração, o efluente gasoso contém material particulado sólido, óxidos de enxofre e outros contaminantes de menor importância devido suas baixas concentrações em relação aos anteriores. Os óxidos de enxofre são originados da redução do sulfato de chumbo e também do combustível quando este contiver enxofre em sua composição. O controle de emissão pode ser feito por um lavador de gases.

Cerca de 5 % da carga sólida colocada no forno é arrastada pelos gases na forma de material particulado. Esse material é recolhido em filtros de manga, mas ainda há uma emissão residual que depende da eficiência de coleta desses equipamentos. A principal fonte de emissão de material particulado através de filtros de mangas são falhas de vedação e rompimentos das mangas. Essas fontes podem ser evitadas através de cuidados no projeto, construção e manutenção dos filtros.

Mesmo tomando esses cuidados, sempre existe alguma emissão de material particulado contendo chumbo. Duas medidas podem ser feitas para o controle do impacto ambiental dessa emissão nas áreas circunvizinhas, que são o monitoramento de emissão e o estudo de dispersão atmosférica. O monitoramento pode ser feito por amostragem utilizando procedimentos padronizados de amostragem em chaminés ou com a instalação de instrumentação para a medição contínua da emissão de material particulado. Para o estabelecimento dos limites de emissão deve ser feito um estudo de dispersão atmosférica. Esse estudo prevê a distribuição do material particulado nas circunvizinhanças da fonte de emissão, considerando as condições de processo, atmosféricas e de topografia local.

Devido a facilidade de deposição do chumbo, um cuidado especial deve ser tomado no caso de recicladoras instaladas próximas a áreas de produção agrícola, já que alguns produtos sofrem maior contaminação por chumbo que outros. Esses cuidados incluem a escolha do produto agrícola adequado e o monitoramento da deposição do chumbo na produção agrícola.

8.6 Refino

Após a retirada do chumbo recuperado de dentro do forno, este é submetido ao processo de refino, que consiste em colocar o chumbo em cadinho, fundi-lo e adicionar aditivos químicos. A

ação do calor e dos aditivos separam do chumbo outros metais que permaneceram como contaminante. Esta separação se dá por reação que pode provocar o surgimento de uma nova escória e ou a liberação de gases e vapores. Portanto, a utilização de exaustão seguida de filtragem é muito importante.

8.7 Coleta e tratamento de Efluentes líquidos

Todas as dependências de uma planta de reciclagem possuem material particulado proveniente do processo em algum grau. Essas partículas se espalham pelo ar ou aderem em roupas e sapatos. Portanto todo e qualquer líquido recolhido nas dependências da empresa que tenham tido contato prévio com equipamentos, paredes e pisos devem passar por tratamento. É prática comum as plantas recolherem efluentes líquidos gerados em unidades de separação e armazenamento de matéria prima, no entanto, o efluente líquido gerado do contato da água com telhados e pátios externos não são normalmente tratados. O controle da contaminação de águas pluviais podem ser feitos através de um sistema separado de coleta e tratamento.

Todo o lodo do tratamento de efluente líquido do processo e que contém alto teor de chumbo deve ser enviado aos fornos de reciclagem.

8.8 Escória

A escória do processo de reciclagem de chumbo é um resíduo perigoso devido ao seu conteúdo de chumbo. A atual solução é armazenar a escória em aterros industriais. No entanto para cada tonelada de chumbo produzido, são gerados de 150 a 300 kg de escória. Na tentativa de encontrar alternativas, tem-se realizado estudos visando tornar a escória menos perigosa ou até inerte, com o objetivo de obter-se uma escória onde o chumbo não seja lixiviável. Algumas possibilidades são a obtenção de compostos de chumbo mais insolúveis em água ou uma maior retenção do chumbo em estrutura cristalina da escória.

No entanto, minimizar a formação de escória seria mais conveniente. Algumas medidas tomadas no processo de reciclagem, através de maior controle na carga do forno e na escolha de insumos podem colaborar para atingir essa meta. Conhecer a composição da matéria prima propicia a utilização de fundentes de maneira a não acarretar grande sobra destes na escória. Também utilizar insumos de melhor qualidade podem ter um resultado positivo. Um exemplo é a análise de carvão apresentada neste trabalho cuja percentagem de cinzas é da ordem de 20 %, o que equivale dizer que para cada tonelada de chumbo convertido, o carvão utilizado pode gerar cerca de 26 kg na escória.

A dessulfurização prévia da matéria prima é também uma possibilidade, desde que não produza outro resíduo sólido perigoso. No entanto, há poucas informações disponíveis na literatura.

8.9 Equipamentos de segurança pessoal

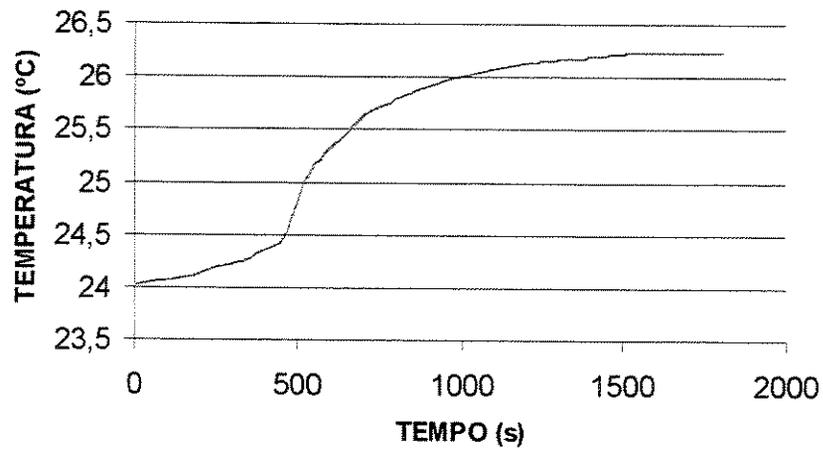
Os trabalhadores devem utilizar máscaras com filtros, óculos de segurança e luvas, mesmo que todos os cuidados com equipamentos de controle de qualidade esteja instalado na planta de reciclagem. O uso de exaustão, filtros e lavadores de gases melhora sensivelmente a qualidade do ambiente de trabalho mas não neutraliza o risco potencial a que se submetem os trabalhadores. É válido não esquecer que o tempo de exposição ocupacional é geralmente grande (entre 6 e 12 horas) e por isso mesmo pequenos teores de emissão estarão ao longo do tempo interferindo na saúde ou qualidade de vida do trabalhador.

Além dos equipamentos de segurança pessoais, testes de monitoramento biológico, como teor de chumbo no sangue e anemias crônicas, devem ser efetuados periodicamente como foi apresentado no item 4.4.3. A observação de fadiga, gengivas escuras e diarreias devem ser registradas e acompanhadas, cabendo intervenção quando necessário.

CURVA DO AUMENTO DA TEMPERATURA

TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)
60 s	**	690	25,6	1290	26,16
0	24,02	720	25,67	1320	26,17
60	24,05	750	25,72	1350	26,18
120	24,07	780	25,76	1380	26,18
180	24,11	810	25,81	1410	26,19
240	24,18	840	25,85	1440	26,2
300	24,23	870	25,88	1470	26,21
30 s	**	900	25,91	1500	26,22
330	24,25	930	25,94	1530	26,23
360	24,28	960	25,98	1560	26,23
390	24,34	990	26,01	1590	26,23
420	24,38	1020	26,03	1620	26,23
450	24,44	1050	26,05	1650	26,23
480	24,67	1080	26,06	1680	26,23
510	24,88	1110	26,08	1710	26,23
540	25,08	1140	26,1	1740	26,23
570	25,22	1170	26,12	1770	26,23
600	25,34	1200	26,13	1800	26,23
630	25,42	1230	26,14	1830	-
660	25,53	1260	26,15	1860	-

ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA



Quadro 12C - Poder calorífico do carvão (amostra 2b).

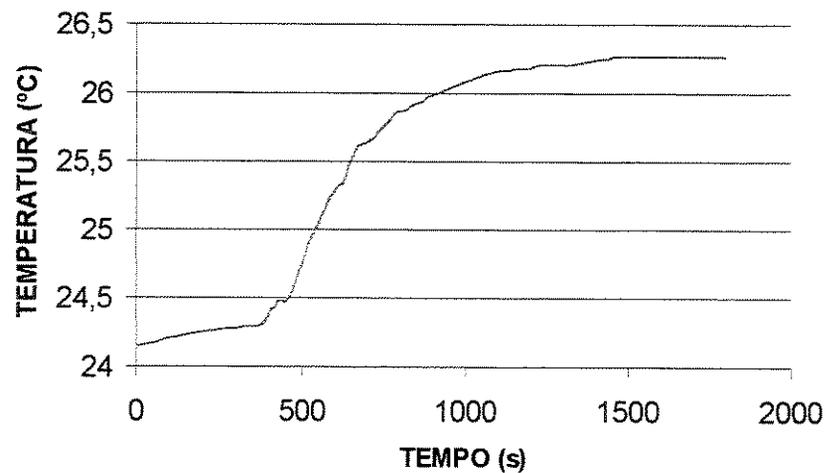
	PARÂMETROS	UNID.	VALOR
	Massa de Ácido Benzóico	g	
	Massa Pastilha	g	1,09
	Massa Fio de Algodão	g	0,0047
	Temperatura Ambiente	°C	23,6
	Temperatura da Camisa	°C	26,8
	Temperatura do calorímetro	°C	24,14
e ₁	Volume de Alkali (ml)	ml	2,9
H	Poder Calorífico Ácido Benzóico (cal/g)	cal/g	6.318
e ₃	Correção para o fio de ignição		4,6
a	Tempo de ignição (min.)	min.	5
A	Equivalente em água do calorímetro (cal/°C)	cal/°C	3479,11
p	Massa da amostra (g)	g	1,0853
t	Elevação da Temperatura Corrigida	°C	1,83264
b	Tempo elevação de temperatura = 60% da temperatura total com aproximação +/- 0,1 min.	min.	10,62
c	Tempo para estabilização da temperatura final do experimento	min.	25,5
t _a	Temperatura no momento da ignição	°C	24,28
r ₁	Variação de temperatura/tempo nos primeiros 5 min. de medida	°C	0,028
r ₂	Variação de temperatura/tempo nos últimos 5 min. de medida	°C	0
t _c	temperatura no tempo c	°C	26,27
H _s	Poder calorífico Superior	cal/g	5.868

		Índice	T (min.)
60% da temperatura máxima (°C)	25,418		
Maior valor abaixo de 60%	25,37	18	630
Menor valor acima de 60%	25,57	19	660
Tempo para atingir 60% da temperatura máxima (min.)			10,62

CURVA DO AUMENTO DA TEMPERATURA

TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (S)	TEMPERATURA (°C)
60 s	**	690	25,63	1290	26,21
0	24,14	720	25,67	1320	26,21
60	24,18	750	25,77	1350	26,22
120	24,22	780	25,85	1380	26,24
180	24,25	810	25,87	1410	26,25
240	24,26	840	25,91	1440	26,25
300	24,28	870	25,94	1470	26,26
30 s	**	900	25,98	1500	26,26
330	24,29	930	26,02	1530	26,27
360	24,3	960	26,04	1560	26,27
390	24,35	990	26,08	1590	26,27
420	24,47	1020	26,11	1620	26,27
450	24,49	1050	26,13	1650	26,27
480	24,61	1080	26,14	1680	26,27
510	24,8	1110	26,16	1710	26,27
540	24,98	1140	26,16	1740	26,27
570	25,14	1170	26,17	1770	26,27
600	25,28	1200	26,18	1800	26,27
630	25,37	1230	26,2	1830	-
660	25,57	1260	26,21	1860	-

ELEVAÇÃO DE TEMPERATURA



Apêndice D

Determinação da emissão de material particulado contido no fluxo de gases

O material particulado (MP) contido em um determinado volume de gases é

Para o Xisto

Quadro 1D - Emissões Material Particulado (mg/Nm³)

<i>Elemento</i>	<i>Emissão (mg/Nm³)</i>
Material Particulado Total	15,9
SO ₂	41,63
Pb	0,2886

Fonte: Indústrias visitadas

Quadro 2D - Emissões de Material Particulado e chumbo contidos no efluente gasoso para 1 kg de chumbo recuperado

<i>Elemento</i>	<i>vol gás (Nm³)</i>	<i>M.P.T. (mg/)</i>	<i>Pb</i>
Óleo de Xisto	0,14	2,21	4 x 10 ⁻²
Carvão (am 1)	0,10	1,62	2,94 x 10 ⁻²
Carvão (am 2)	0,14	2,21	4 x 10 ⁻²