



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MARIA EDUARDA PIRES ROCHA

**A UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ANTRACITO COMO FONTE DE CARBONO
EM FORNO ROTATIVO NA PRODUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO: UM
ESTUDO DE CASO**

JOÃO PESSOA

2023

MARIA EDUARDA PIRES ROCHA

**A UTILIZAÇÃO DO CARVÃO ANTRACITO COMO FONTE DE CARBONO
EM FORNO ROTATIVO NA PRODUÇÃO DE CHUMBO SECUNDÁRIO: UM
ESTUDO DE CASO**

Trabalho Final de Curso apresentado à coordenação do curso de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof^a. Dr^a. Vivian Stumpf Madeira

JOÃO PESSOA

2023

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

R672u Rocha, Maria Eduarda Pires.

A utilização do carvão antracito como fonte de carbono em forno rotativo na produção de chumbo secundário: um estudo de caso / Maria Eduarda Pires Rocha. - João Pessoa, 2023.

53 f. : il.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira.

TCC (Graduação) - UFPB/CT.

1. Reciclagem de chumbo. 2. Processo de fundição. 3. Carvão antracito. 4. Forno rotativo. I. Madeira, Vivian Stumpf. II. Título.

UFPB/CT/BSCT

CDU 66.01(043.2)

DEDICATÓRIA

*Dedico esse trabalho à minha irmã, Maria Lyvia,
o grande amor da minha vida (in memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente aos meus pais, Jorgina e Railton, as pessoas mais importantes da minha vida. Pela dedicação, esforço e apoio em todos os momentos – obrigada. Sem vocês nada disso seria possível, farei de tudo para honrá-los.

Agradeço também ao meu irmão, Railton Júnior, que é para mim fonte de sabedoria e inspiração. À minha família, que me inspira a ser melhor a cada dia, em especial à minha prima Karol, que me suportou como irmã em todos os altos e baixos que passei, e que me deu meu maior presente, minha afilhada Maria Liz, a quem me dedicarei para orgulhar.

Não poderia deixar de agradecer aos meus amigos e fiéis companheiros durante toda a graduação: Maria Eugênia, Ana Lúcia, Brenna, João Pedro, Brunno, Renata e Beatriz, que tornaram meus dias mais leves diante as dificuldades durante os anos que passamos juntos. Que sorte a minha os nossos caminhos terem se cruzado.

Aos meus amigos mais antigos, pelos momentos em que acreditarem em mim mesmo quando eu não acreditei. Por me incentivarem em todos os meus objetivos e mudanças de rota. Por serem quem são para mim e me permitirem ser quem sou. Não vou citar nomes, vocês sabem quem são.

Agradeço às pessoas que conheci durante minha trajetória até aqui – aos meus professores da Engenharia Química, aos amigos que fiz no Grupo de Estudos Avançados em Química Analítica, na PROJEQ e na Federação Paraibana de Empresas Juniores: vocês foram essenciais para a minha formação enquanto pessoa e profissional.

Gostaria de agradecer também ao Grupo Moura, a Unidade de Reciclagem de Metais e ao time da Engenharia de Processos, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, em especial a Beatriz, Edésio e Henrique, com quem aprendo diariamente. Às minhas companheiras de república, que são minha família em Belo Jardim – PE, obrigada pelo suporte e paciência.

Por fim, à minha irmã, Maria Lyvia, que me guia e me guarda do céu.

RESUMO

Cerca de 80% da produção mundial de chumbo é destinada a fabricação de baterias chumbo-ácido. Por ser um metal pesado e de elevada toxicidade, a disposição inadequada das baterias exauridas oferece riscos para a saúde humana e para o meio ambiente. A resolução nº 257/1999 do CONAMA define que as baterias inservíveis devem retornar ao fornecedor para que sejam reutilizadas, recicladas ou destinadas de forma ambientalmente correta. O processo de obtenção de chumbo secundário a partir da reciclagem de baterias do tipo chumbo-ácido é, em sua maioria, pirometalúrgico, ocorrendo em quatro etapas principais: trituração da sucata, fusão em fornos rotativos, refino e lingotamento. Na etapa de fundição dos metais são utilizados três insumos, responsáveis pela redução dos óxidos, sulfatos e sulfetos de chumbo: uma fonte de carbono, um material com elevado teor de ferro e carbonato de sódio. Buscando otimizar o processo e aumentar o rendimento de chumbo bruto nos fornos, o presente trabalho estudou a utilização do carvão antracito como fonte de carbono fixo alternativa ao coque de petróleo, comumente utilizado, em função do seu maior teor de carbono disponível. Foram realizados testes em escala piloto com diferentes composições de carga de forno e, posteriormente, testes em escala real. Os resultados obtidos no processo industrial não foram satisfatórios quanto aos parâmetros de processo monitorados: rendimento de chumbo, escória gerada, taxa de gás natural e tempo de ciclo. Logo, a segunda etapa do trabalho foi investigar a possível causa raiz do problema a partir de análises termogravimétricas e propor melhorias para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

Palavras-chave: Reciclagem de chumbo; Processo de fusão; Forno rotativo; Carvão antracito.

ABSTRACT

Approximately 80% of global lead production is intended for the manufacture of lead-acid batteries. Due to being a heavy metal with high toxicity, improper disposal of spent batteries poses risks to human health and the environment. CONAMA Resolution No. 257/1999 defines that unusable batteries must be returned to the supplier to be reused, recycled or disposed of in an environmentally correct way. The process of obtaining secondary lead from the recycling of lead-acid batteries is mostly pyrometallurgical, occurring in four main stages: scrap crushing, melting in rotary furnaces, refining and casting. In the metal smelting stage, three raw materials are used, responsible for reducing lead oxides, sulfates and sulfides: a carbon source, a material with a high iron content and sodium carbonate. Seeking to optimize the process and increase the yield of raw lead in the furnaces, the present work has studied the use of anthracite coal as an alternative fixed carbon source to the commonly used petroleum coke, due to its higher available carbon content. Pilot scale tests were carried out with different furnace charge compositions, and later full scale tests were carried out. The results obtained in the industrial process were not satisfactory. Therefore, the second stage of the work was to investigate the possible root cause of the problem using thermogravimetric analyzes and propose improvements for the development of future work.

Keywords: Lead-acid battery recycling; Melting process; Rotary furnace; Anthracite coal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fundação da Acumuladores Moura em Belo Jardim, 1957.....	14
Figura 2 - Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido.	16
Figura 3 - Representação dos componentes da bateria de chumbo-ácido.....	17
Figura 4 - Fluxograma de processo de produção de baterias chumbo-ácido.	18
Figura 5 - Ilustração das etapas de reciclagem de baterias chumbo-ácido.....	22
Figura 6 - Esquema de forno revérbero.....	24
Figura 7 - Esquema de forno vertical.	25
Figura 8 - Esquema de forno rotativo.....	26
Figura 9 - Lingotes de chumbo refinado.	29
Figura 10 - Fluxograma do processo produtivo de chumbo secundário.	29
Figura 11 - Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas.	33
Figura 12 - Localização da fábrica de reciclagem de baterias chumbo-ácido.....	34
Figura 13 - Preparação da carga de forno em escala piloto para o coque de petróleo. .	36
Figura 14 - Preparação da carga de forno em escala piloto para o antracito.....	36
Figura 15 - Esquema de fundição de chumbo em forno rotativo.	39
Figura 16 - Amostra de coque de petróleo.	42
Figura 17 - Amostra de carvão antracito.	42
Figura 18 - Chumbo e escória obtidos na fundição em escala piloto.....	43
Figura 19 - Resultados dos testes para a composição 1.....	43
Figura 20 - Resultados dos testes para a composição 2.....	44
Figura 21 - Resultados dos testes para a composição 3.....	44
Figura 22 - Resultados dos testes em escala industrial.....	46
Figura 23 - Análise térmica de coque de petróleo e antracito em atmosfera de gás nitrogênio.....	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Técnicas em análise térmica.....	32
Tabela 2 - Fatores instrumentais e da amostra que influenciam as análises termogravimétricas.	33
Tabela 3 - Quantidade de carbono utilizada para redução do sulfato de chumbo.....	37
Tabela 4 - Quantidade de carbono utilizada na redução do óxido de chumbo.	37
Tabela 5 - Quantidade de carbonato de sódio utilizado na redução de sulfeto de chumbo.	37
Tabela 6 - Quantidade de ferro utilizada na redução de sulfeto de chumbo.....	38
Tabela 7 - Composições utilizadas nas cargas de forno para teste em escala piloto.....	38
Tabela 8 - Análise da amostra de coque de petróleo.	41
Tabela 9 - Análise da amostra de carvão antracito.....	41

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.2 Objetivos Específicos	13
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
2.1 Acumuladores Moura S.A.	14
2.2 Acumuladores elétricos.....	15
2.2.1 Baterias de chumbo-ácido.....	15
2.2.2 Componentes de uma bateria de chumbo ácido.....	17
2.3 Logística reversa	18
2.4 Chumbo.....	20
2.4.1 Produção secundária de chumbo.....	21
2.4.1.1 Trituração da sucata de baterias	22
2.4.1.2 Fundição do chumbo.....	22
2.4.1.3 Refino do chumbo.....	28
2.5 Coque de Petróleo	29
2.6 Carvão Antracito	30
2.7 Análise térmica	31
2.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG).....	32
3. METODOLOGIA.....	33
3.1 Área de estudo	33
3.2 Tipo de Pesquisa: Estudo de caso	34
3.3 Direcionador	34
3.4 Testes em planta-piloto	35
3.5 Testes em escala real.....	38
3.6 Análise Termogravimétrica (TG)	39

4. RESULTADOS	41
4.1 Caracterização das amostras	41
4.2 Avaliação do potencial de ganho com a utilização do carvão antracito	42
4.3 Resultados dos testes em escala piloto	43
4.4 Resultados dos testes em escala real.....	45
4.5 Resultados das análises térmicas das amostras de coque de petróleo e antracito .	47
4.5.1 Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético.....	47
4.5.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de gás nitrogênio.....	48
5. CONCLUSÃO.....	50
6. REFERÊNCIAS	51

1. INTRODUÇÃO

O chumbo é um metal conhecido desde a antiguidade, obtido primariamente através da mineração e submetido a diversos processos. É aplicado em diversas áreas, tendo no último século sua produção e consumo quadruplicados, sendo o quinto metal mais utilizado na indústria. A contribuição do Brasil para a produção global é pequena – cerca de 0,2% do que se consome mundialmente. As maiores reservas no país estão localizadas no Estado de Minas Gerais (PANTAROTO, 2006).

As características físico-químicas do chumbo favorecem seu uso em diversos ramos. O metal, cujo símbolo é *Pb*, tem tonalidade cinza-azulada brilhante, apresenta características como não elasticidade, maleabilidade, ductilidade, maciez, facilidade de conformação a frio, razoável condutor de calor e eletricidade. Possui condutibilidade térmica, coeficiente de expansão térmica linear de $29 \times 10^{-6}/1^{\circ}\text{C}$, e aumento em volume (20 °C ao ponto de fusão) de 6,1%. Tem elevado peso específico - 11,37 g/cm³ - baixo ponto de fusão (327°C), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição a 1.717°C (SILVA; TEIXEIRA, 2009).

O chumbo raramente é encontrado em seu estado elementar puro e é mais comumente encontrado em combinações com outros elementos, sendo os principais minerais a galena (PbS), anglesita (PbSO₄) e cerussita (PbCO₃). É amplamente empregado em ligas metálicas e seu principal uso – cerca de 80% da produção mundial – é destinado a fabricação de baterias de chumbo-ácido (PRADA; OLIVEIRA, 2010).

O parágrafo único do artigo 1º da Resolução CONAMA nº 257/1999 dispõe sobre a destinação correta das baterias inservíveis do tipo chumbo-ácido:

“As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos, necessários ao funcionamento de quaisquer tipos de aparelhos, veículos ou sistemas, moveis ou fixos, bem como os produtos eletroeletrônicos que as contenham integradas em sua estrutura de forma não substituível, após seu esgotamento energético, serão entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou a rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem, diretamente ou por meio de terceiros os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada”.

O processo de produção de chumbo secundário envolve diversas etapas: as baterias inservíveis são inicialmente trituradas em moinhos, de onde se obtém polipropileno (PP), polietileno, grades, a pasta - material rico em óxidos de chumbo e sulfato de chumbo - e

a solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4). A pasta, sendo um material rico em compostos de chumbo, é submetida a um processo de fundição em forno rotativo, com o objetivo de extrair o chumbo na forma metálica (GOMES, 2019).

Para que a extração do chumbo metálico ocorra, são utilizados reagentes no processo reacional, que são: uma fonte de carbono fixo, geralmente o coque verde de petróleo, um material com elevado teor de ferro e carbonato de sódio (GOMES, 2019).

O presente trabalho foi desenvolvido em uma empresa de reciclagem de baterias localizada no agreste pernambucano, com o objetivo principal de estudar a utilização do carvão antracito como fonte de carbono em forno rotativo para a produção de chumbo secundário, como substituto ao coque de petróleo. O estudo realizado neste trabalho foi desenvolvido e avaliado dentro da própria indústria.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a utilização do carvão antracito, em substituição ao coque de petróleo, como fonte de carbono em forno rotativo na produção de chumbo secundário.

1.1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Avaliar o potencial de ganho da utilização do carvão antracito;
- Estudar as características físico-químicas do carvão antracito;
- Realizar testes em escala piloto;
- Realizar testes em escala industrial.
- Realizar análise termogravimétrica para embasar estudos mais aprofundados acerca da utilização do carvão antracito.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Acumuladores Moura S.A.

Líder de mercado na América do Sul, a Acumuladores Moura S.A. nasceu em 1957, na cidade de Belo Jardim, agreste pernambucano, a 180 km da capital, Recife. A empresa foi fundada pelo casal de engenheiros químicos Edson Mororó Moura e Maria da Conceição Moura. (ACUMULADORES MOURA S/A, 2012).

A ousada ideia de fabricar baterias para carros surgiu de uma conversa de Edson Moura com um colega de trabalho na fábrica de doces em que trabalhava. À época, existia um único veículo em circulação em Belo Jardim e, em Recife, menos de quinhentos. (SALES, 2014). Apesar do cenário adverso, o que poderia parecer um sonho inalcançável tornou-se uma empresa de alcance global, presente em mais de 20 países.

Figura 1 - Fundação da Acumuladores Moura em Belo Jardim, 1957.



Fonte: Folha de Pernambuco (2022)

Ao longo de seus 65 anos de trajetória, o Grupo Moura experimentou um crescimento exponencial. Inicialmente focado no setor automobilístico, expandiu as operações para uma variedade de outras áreas, atuando na fabricação de baterias e sistemas de armazenamento de energia para as mais diversas aplicações como motocicletas, empilhadeiras, embarcações, metrô, trens, estações de telecomunicação, dentre outras. (MEDEIROS, 2023).

A história da empresa é marcada por eventos significativos. Em 1966, ocorreu a fundação da Metalúrgica Moura. Já em 1979, iniciou a formação da Rede de Depósitos

Moura (RDM), responsável pela distribuição de baterias a nível nacional e internacional. (COSTA, 2021).

No início da década de 80 a Moura estabeleceu uma parceria tecnológica crucial com a Moll Batteries, reconhecida pela Volkswagen AG e Audi como seu melhor fornecedor de baterias do mundo. Essa parceria permitiu à empresa começar a fornecer seus produtos para a montadora Volkswagen do Brasil em 1988. (COSTA, 2021). Outra parceria tecnológica importante é com a multinacional GNB Technologies, fornecedora da Ford Inglaterra e Ford EUA, detentora da patente mundial para a fabricação de baterias com a chamada "Liga Prata".

O Grupo Moura é formado atualmente por sete plantas industriais, sendo seis delas no Brasil e uma na Argentina, mais de 80 distribuidoras comerciais no Brasil, Argentina e Uruguai e 55 mil pontos de vendas. Destacam-se no Grupo também o Instituto Tecnológico Edson Mororó Moura (ITEMM), voltado para pesquisa e desenvolvimento e um instituto social localizado em Belo Jardim que leva o nome da fundadora, Conceição Moura. Hoje, o Grupo Moura conta com cerca de 6.500 colaboradores (FOLHA DE PERNAMBUCO, 2022).

2.2 Acumuladores elétricos

2.2.1 Baterias de chumbo-ácido

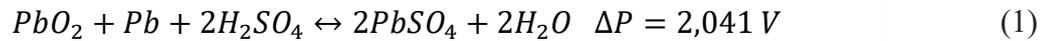
De acordo com as definições da Norma Brasileira NBR 7039/87, baterias chumbo-ácido são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis interligados convenientemente. Acumuladores elétricos são dispositivos formados por um elemento, o eletrólito e o recipiente que os contém, capazes de armazenar sob forma de energia química, a energia elétrica que lhe tenha sido fornecida e restituí-la quando for conectado a um circuito consumidor.

Acumuladores elétricos de chumbo-ácido são formados basicamente por chumbo - na forma de chumbo metálico, ligas de chumbo, dióxido de chumbo e sulfato de chumbo - ácido sulfúrico e materiais plásticos. Essas estruturas são construídas e utilizadas para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas.

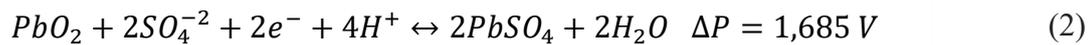
O funcionamento de acumuladores elétricos envolve reações químicas reversíveis de oxidação e redução. No caso das baterias Pb-A, as células utilizam a reação eletroquímica de redução na produção de sulfato de chumbo a partir de dióxido de

chumbo e a reação de oxidação, de chumbo metálico para sulfato de chumbo. As reações são mostradas nas equações 1, 2 e 3:

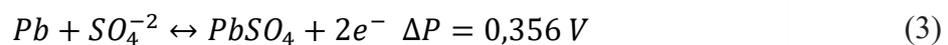
Reação global:



Reação no eletrodo positivo (redução):

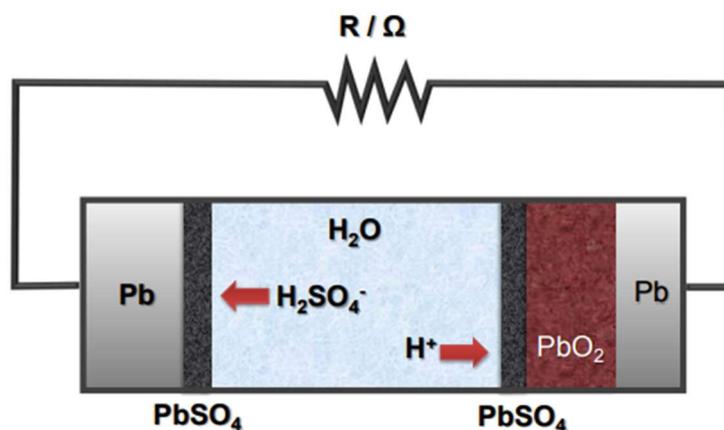


Reação no eletrodo negativo (oxidação):



Após serem submersas na solução de ácido sulfúrico, as placas positiva e negativa geram uma tensão de aproximadamente 2,1 V (CARNEIRO et al, 2017). A reação de descarga da célula mostrada pela reação global está esquematizada na Figura 2.

Figura 2 - Modelo esquemático do processo de descarga de uma bateria chumbo-ácido.



Fonte: Carneiro *et al.* (2017)

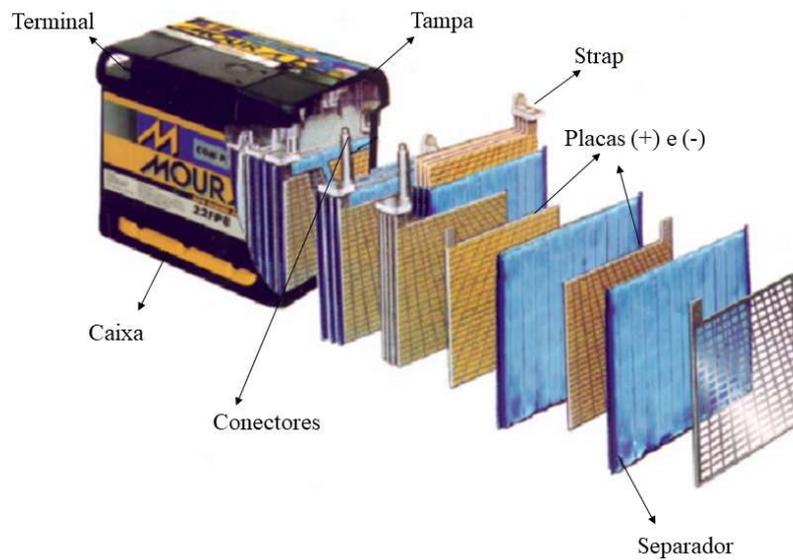
Quando os eletrodos de Pb e o PbO₂ estão imersos em uma solução de H₂SO₄, ambos consomem o sulfato e formam PbSO₄ (PAVLOV, 2011). Portanto, na bateria, encontramos um ânodo feito de chumbo esponjoso e um cátodo feito de dióxido de chumbo. O ânodo da bateria corresponde à placa de chumbo negativa, enquanto o cátodo corresponde à placa positiva de dióxido de chumbo.

As placas positivas estão ligadas em série uma à outra e conectadas ao polo positivo, e as placas negativas também estão dispostas da mesma maneira e conectadas ao polo negativo. À medida que a energia elétrica se esgota, a tensão da célula diminui, pois, o ácido sulfúrico é consumido para produzir o sulfato de chumbo e no processo de carga, ocorre a reação inversa (CARNEIRO et al, 2017).

2.2.2 Componentes de uma bateria de chumbo ácido

As principais partes de um elemento de bateria estão representados na Figura abaixo: terminal, caixa, tampa, conectores, strap, placas negativas e placas positivas e separador.

Figura 3 - Representação dos componentes da bateria de chumbo-ácido.



Fonte: Piuvezam (2022)

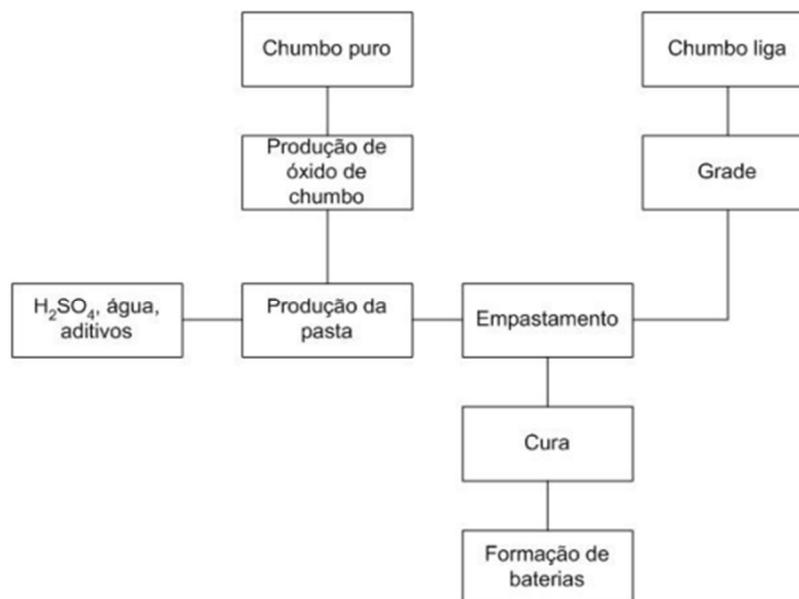
- **Placas:** As placas desempenham um papel crucial, pois são os materiais ativos da bateria. Para permitir a reação eletroquímica reversível responsável pelo armazenamento e condução da corrente elétrica, existem dois tipos principais de placas: o cátodo, que é a placa positiva feita de óxido de chumbo (PbO), e o ânodo, que é a placa negativa composta de chumbo esponjoso (Pb).
- **Eletrólito:** A solução eletrolítica é composta por ácido sulfúrico (H₂SO₄) e água, que preenche o espaço entre as placas e garante uma boa condutividade iônica, sendo parte integrante das reações que ocorrem durante os processos de carga e descarga.
- **Separadores:** Estes são envelopes feitos de polietileno, e sua função principal é evitar o contato direto entre as placas positivas e negativas adjacentes, evitando assim curtos-circuitos. Além disso, os separadores ajudam a reter os detritos que se despreendem das placas.
- **Caixa:** As caixas são feitas de polipropileno (PP) e são divididas em seis células, cada uma destinada a armazenar os elementos da bateria e o eletrólito. Cada célula

abriga um conjunto individual de placas positivas e negativas, e esses elementos são isolados dos elementos adjacentes pelas paredes de plástico. A caixa abriga todos os componentes da bateria e fornece proteção mecânica à mesma.

- Tampa: Em geral, as tampas são feitas do mesmo material que as caixas (PP) e tem a importante função de manter a bateria estanque. Possuem aberturas para inspeção visual do interior da bateria e para os terminais de conexão.
- Conectores: Os conectores são responsáveis por interligar os elementos da bateria para formar o circuito elétrico. São produzidos em diferentes ligas de chumbo, sendo as mais comuns Pb-Sb e Pb-Sn.
- Terminais: Os terminais permitem a conexão da bateria ao circuito externo, como no caso de um veículo.
- Straps: Os straps são responsáveis por unir em paralelo as placas da mesma polaridade, auxiliando no desempenho da bateria.

Todos os componentes atuam juntos no armazenamento e liberação de energia elétrica por meio de reações químicas reversíveis entre as placas e o eletrólito.

Figura 4 - Fluxograma de processo de produção de baterias chumbo-ácido.



Fonte: Gomes (2006)

2.3 Logística reversa

Conforme a definição de Leite (2002), a logística reversa envolve uma série de atividades empresariais: o planejamento, a operação e o controle do fluxo de produtos, materiais ou resíduos que se estabelece da etapa final do ciclo de vida de um produto de

volta para a cadeia de suprimentos ou para um processo de reciclagem, reuso ou descarte adequado.

De acordo com Souza e Rodrigues (2014), os cinco principais fatores levados em consideração para a implementação da logística reversa nas organizações são:

- 1) Fatores econômicos: Refere-se ao potencial de reduções de custos nos processos de produção através da recuperação de produtos obsoletos ou que atingiram o final da sua vida útil. Desta forma a logística reversa passa a ser entendida como um investimento que gera retorno.
- 2) Legislação: Em algumas situações, a legislação torna obrigatória às empresas a prática da logística reversa através do recebimento de seus produtos ao final da útil, bem como recuperação. Desta forma ocorre a redução do volume de desperdício e o aumento do uso de bens reciclados.
- 3) Consciência social: Envolve valores e princípios adotados pelas empresas e pelas pessoas que atualmente tem se preocupado cada vez mais com o meio ambiente.
- 4) Meio ambiente e pensamento ecológico: A logística reversa busca alcançar benefícios ambientais que se incorporam às práticas do negócio e à vantagem competitiva. A imagem de produto sustentável, que não agride ao meio ambiente, é considerada um elemento de marketing que motiva a empresa a praticar a logística reversa.
- 5) Qualidade global e atendimento ao consumidor: Com a implantação de sistemas logística reversa, a qualidade do produto e a satisfação do cliente se estendem para além das fases de fabricação e uso do produto, sendo também incorporados aos processos de recuperação e tratamento do produto após o término de sua vida útil.

No caso das baterias Pb-A, a implementação da logística reversa é obrigatória, de acordo com o artigo 33 da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), aprovada pelo Governo Federal em 02 de agosto de 2010, sob a Lei nº 12.305/10. Essa política reuniu um conjunto abrangente de princípios, objetivos, instrumentos, diretrizes, metas e ações adotados pelo Governo Federal, seja de forma independente ou em parceria com Estados, Distrito Federal, Municípios ou entidades privadas. O principal propósito da PNRS é promover a gestão integrada e o manejo ambientalmente adequado de resíduos sólidos, incluindo os resíduos perigosos, além de definir as responsabilidades dos geradores e das

autoridades públicas, bem como a aplicação de instrumentos econômicos (BRASIL, 2010).

Diante da legislação, tem-se a necessidade de implementação da logística reversa para as baterias chumbo-ácido ao final do seu ciclo de vida. O resíduo gerado pelas baterias inservíveis é também a principal matéria-prima utilizada em uma planta típica de produção de chumbo secundário, representando cerca de 90% (USEPA, 1998).

Uma vez que o chumbo é considerado um resíduo perigoso e o dano ambiental resultado da má gestão desse resíduo é significativo, a indústria de chumbo secundário desempenha um papel importante ao reciclar as sucatas e recuperar o metal. Isso é particularmente relevante no contexto de esgotamento de recursos naturais, uma vez que possibilita o retrabalho do metal e evita a utilização do minério de chumbo como matéria-prima (SILVA; TEIXEIRA, 2009).

2.4 Chumbo

A utilização do chumbo ao longo da história remonta às civilizações antigas: os egípcios e romanos já o utilizavam em utensílios domésticos, como jarras e copos, moeda, produção de diversos objetos e até em produtos de beleza. Devido às suas singulares características físico-químicas, ao longo do tempo o chumbo passou a ser empregado em diversas outras aplicações, sendo o quinto metal mais amplamente empregado em todo o globo (PRADA; OLIVEIRA, 2010).

Dentre todos os elementos estáveis, o chumbo possui o maior número atômico: 207 (IZN, 2010). Pertencente ao grupo IVB da tabela periódica, o chumbo (Pb) é um metal de tonalidade cinza-azulada, que tem como propriedades marcantes a maleabilidade, ductilidade, não elasticidade e alta densidade. Entretanto, em comparação com outros metais como o cobre e a prata, não se destaca como um bom condutor de eletricidade.

O chumbo é altamente resistente à corrosão, pois reage lentamente com o oxigênio e a umidade do ar, formando uma fina camada de óxido de chumbo (PbO) na sua superfície. Essa camada, por sua vez, retarda reações adicionais com o oxigênio. Com um ponto de fusão relativamente baixo, em torno de 327,5°C (621°F), e um ponto de ebulição de 1.744°C (3.171°F), o chumbo historicamente tem sido empregado em processos de soldagem devido a essa baixa temperatura de fusão. Sua densidade também é notavelmente alta, pesando aproximadamente 11,34 g/cm³ (SILVA; TEIXEIRA, 2009).

Em relação à sua reatividade, o chumbo é considerado um metal relativamente estável e menos reativo se comparado a outros metais, especialmente metais alcalinos e algumas variedades de metais de transição. No entanto, ele é suscetível a reações com ácidos e determinados reagentes químicos.

Uma característica evidente do chumbo é sua toxicidade para seres vivos, incluindo a espécie humana. Os sistemas mais prejudicados são o gastrointestinal, neuromuscular, neurológico, hematológico e renal (BRITO FILHO, 1988; KLAASSEN, 1991; LARINI et al., 1997; PAOLIELLO & CHASIN, 2001).

O chumbo raramente é encontrado em seu estado elementar puro, mas sim, em combinações com outros elementos, sendo os mais importantes: galena, cerussita e anglesita. É frequentemente utilizado em ligas metálicas, desempenhando o papel de elemento de liga em diversos materiais. O principal uso do metal, cerca de 80% da produção mundial, é destinado a fabricação de baterias de chumbo-ácido para automóveis. (PRADA; OLIVEIRA, 2010).

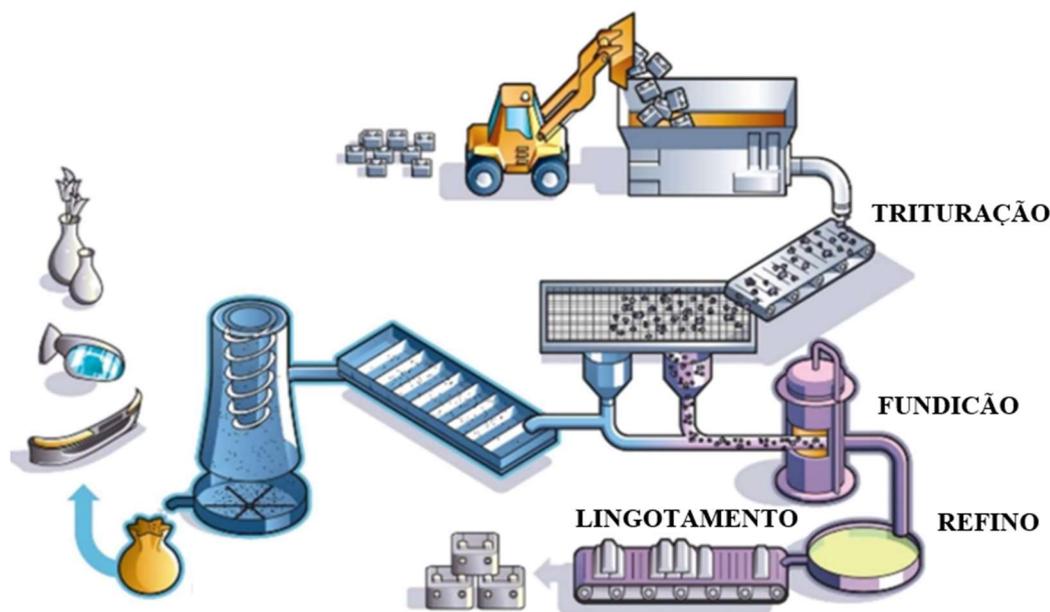
2.4.1 Produção secundária de chumbo

A fabricação de chumbo secundário na indústria de fundição produz chumbo elementar e ligas de chumbo através da recuperação do metal proveniente de baterias automotivas ou industriais inservíveis. O chumbo secundário pode ser refinado para produzir chumbo mole (quase puro) ou chumbo pesado na forma de ligas (MACHADO, 2002).

O processo produtivo de chumbo a partir da sucata de baterias pode ser descrito como uma sucessão de etapas, ilustradas na Figura 5 (ARMELIN, 2020):

- 1) Trituração da sucata
- 2) Fundição do chumbo
- 3) Refino do chumbo
- 4) Lingotamento

Figura 5 - Ilustração das etapas de reciclagem de baterias chumbo-ácido.



Fonte: Adaptado de Armelin (2020)

2.4.1.1 Trituração da sucata de baterias

O processo é iniciado com a trituração da sucata de baterias e separação dos seus componentes: chumbo (Pb) e seus derivados (PbO , PbO_2 e $PbSO_4$), polipropileno (PP) e solução ácida (H_2SO_4). A etapa consiste na inserção da sucata em um alimentador vibratório e, em seguida, o transporte até um moinho de martelos (GOMES,2006).

Após a trituração dos materiais, ocorre o início das etapas de separação dos componentes por diferença de densidade: um fluxo de água gera uma turbulência que promove a separação das partículas mais leves e mais densas. O chumbo metálico, por sua vez, decanta ao fundo do tanque de separação, sendo carregado por uma rosca.

A separação da pasta rica em óxidos de chumbo ocorre posteriormente, seguida do plástico (caixa) e separadores. O eletrólito rico em ácido sulfúrico e a água utilizada no processo são enviados para a Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) para tratamento químico e neutralização da solução, enquanto a pasta segue como insumo para os fornos (SOUZA et al., 2009).

2.4.1.2 Fundição do chumbo

A pasta descarregada é composta principalmente por sulfato de chumbo ($PbSO_4$), mas inclui também quantidades consideráveis de dióxido de chumbo (PbO_2), óxido de

chumbo (PbO) e uma pequena fração de chumbo metálico (GOMES, 2006). A formação do $PbSO_4$ ocorre nas placas positivas e negativas, como mostrado nas equações 1, 2 e 3.

De acordo com CHEN et al. (1996), além do sulfato de chumbo, que corresponde a cerca de 75% da pasta, outras matérias primas com chumbo metálico em forma de liga são encontradas: a grade triturada, que exerce a função de sustentação a pasta, polos e conexões da bateria. As ligas podem ser de antimônio (Pb-Sb), cálcio (Pb-Ca) ou conter outros elementos como arsênio, selênio, prata e estanho; zinco, cobre e cádmio podem estar presentes como impurezas.

Com o objetivo de remover as impurezas presentes no material triturado, são adicionados reagentes químicos, de acordo com Gomes (2019):

- 1) Como redutor, normalmente é utilizada uma fonte de carbono sólida. Nesse caso, o coque de petróleo ou carvão antracito, que tem a função de reduzir o chumbo presente na forma de sulfato ou óxido.
- 2) Uma fonte de ferro que proporciona a formação da escória - resíduo da fundição do chumbo. Ele age no sequestro do enxofre (do $PbSO_4$) e o fixa formando sulfeto de ferro (FeS). Geralmente, utiliza-se limalha de ferro.
- 3) O material utilizado como fundente é a barrilha (carbonato de sódio, Na_2CO_3), proporcionando uma queda no ponto de fusão, diminuição da viscosidade e garantindo maior fluidez a escória durante o vazamento

No processo pirometalúrgico de fundição de chumbo para a produção de chumbo metálico são utilizados três tipos de fornos: vertical, revérbero ou rotativo, sendo este último o mais flexível quanto ao material a ser processado (FORREST e WILSON, 1990).

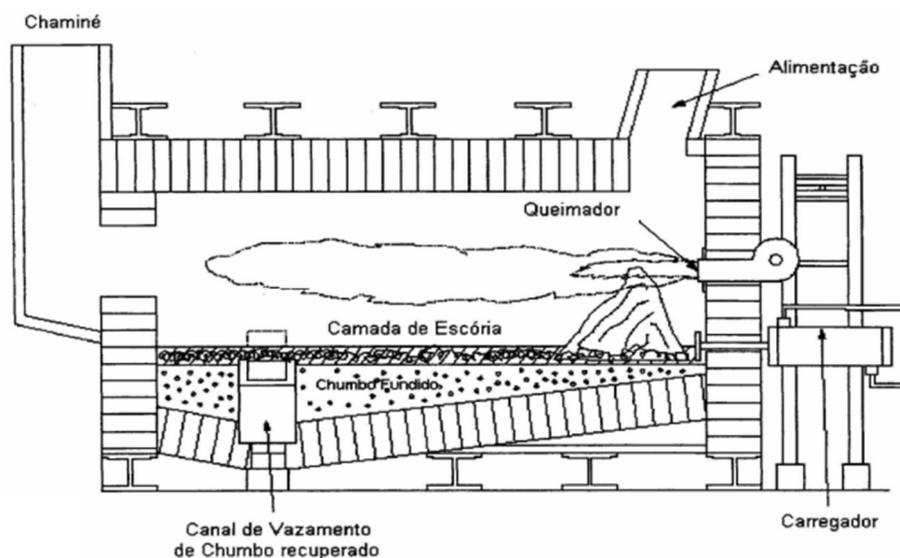
Fornos revérberos

Os fornos revérberos são compostos por fornos retangulares que possuem materiais refratários alinhados e funcionam de forma ininterrupta. O aquecimento do forno e do material da carga é realizado usando gás natural ou óleo combustível, elevando a temperatura de operação para um intervalo entre 1200 e 1260°C (USEPA, 1998).

Inicialmente, a carga passa por um processo de secagem a 200°C em um forno adequado, o qual fornece a alimentação para o forno revérbero por meio de uma abertura no topo. A adição de carbono é responsável pela redução do chumbo.

De acordo com a U.S. EPA (1998), o $PbSO_4$ e o PbO também interagem com os demais componentes misturados à carga, resultando na formação de chumbo líquido e escória. Tanto o chumbo quanto a escória são continuamente retirados do sistema. A escória, principalmente composta pelos fundentes acrescentados à carga, como ferro, sílica e soda, normalmente contém uma alta proporção de chumbo (cerca de 70% em massa) e pode ser direcionada para um forno vertical subsequente ou até mesmo reintroduzida no forno revérbero.

Figura 6 - Esquema de forno revérbero.



Fonte: Machado (2002)

Fornos verticais

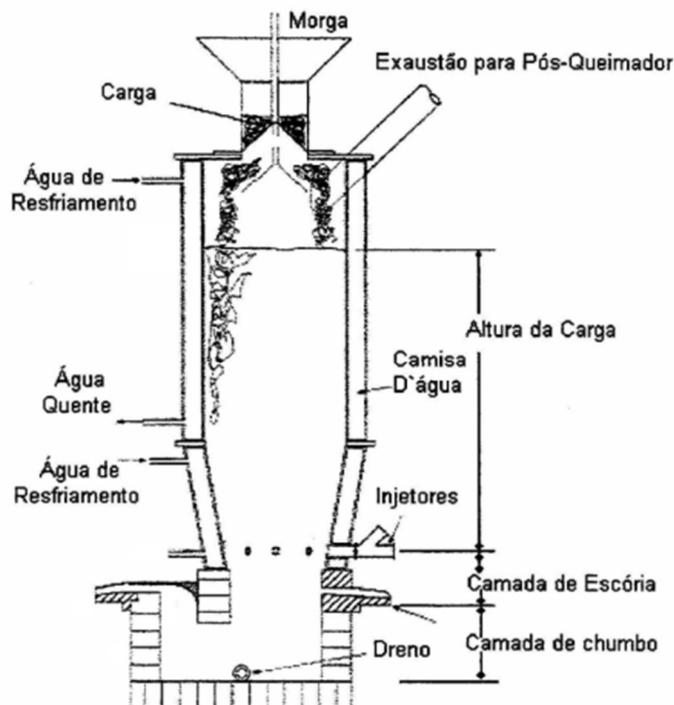
Os fornos verticais são compostos por cadinhos revestidos com material refratário e um cilindro vertical de aço com refrigeração a água, conforme ilustrado na Figura 7. A carga é inserida na parte superior do cilindro e ocupa a maior parte do seu espaço. A matéria-prima é continuamente adicionada para manter um nível mínimo de material à medida que o chumbo recuperado e a escória são retirados do cadinho em intervalos regulares (GOMES, 2019).

O coque é misturado à carga como a principal fonte de combustível, embora o processo de combustão possa ser iniciado pela injeção de gás natural por injetores localizados na base do cilindro (GOMES, 2019).

De acordo com Machado (2002), esses fornos são projetados para produzir preferencialmente chumbo pesado em forma de liga e operam em condições altamente

reduzidas em comparação com os fornos revérberos. A oxidação e remoção de chumbo e outros metais de liga na escória são mínimas, resultando num teor de Pb na escória de 1 a 3%. A temperatura na zona de combustão da carga varia entre 1200 e 1400°C, enquanto a temperatura dos gases de saída fica na faixa de 400 a 500°C. Devido à injeção de ar, os fornos verticais funcionam com pressão positiva.

Figura 7 - Esquema de forno vertical.



Fonte: Machado (2002)

Fornos rotativos

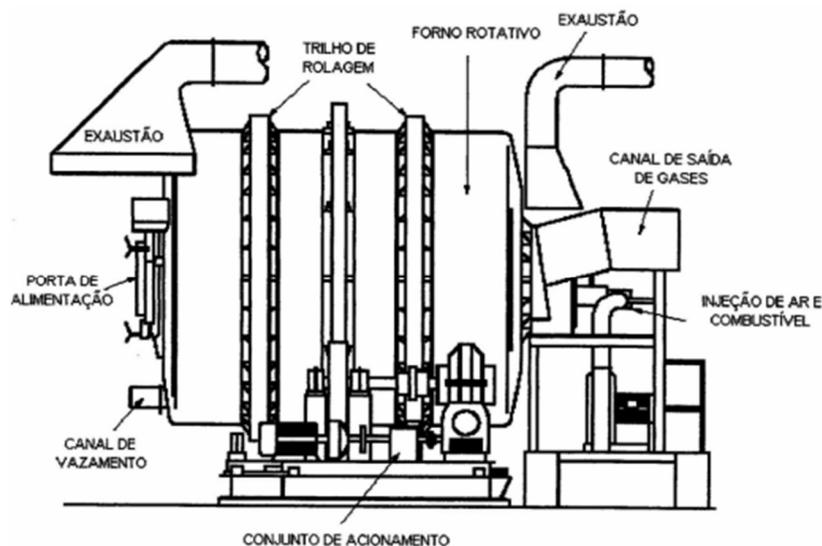
O forno rotativo consiste em um cilindro horizontal revestido com material refratário, apoiado sobre rolos com velocidade de rotação variável (MACHADO, 2002). O forno rotativo oferece diversas vantagens em comparação com outros tipos de fornos: a capacidade de processar uma grande variedade de materiais fundentes devido à sua operação por batelada, larga faixa de temperatura, grande variedade de combustíveis e uma melhor homogeneização dos materiais da carga (SUTTIE, 1995 e LAMM, 1998). As instalações de reciclagem de chumbo mais modernas têm preferido o uso do forno rotativo devido à sua flexibilidade operacional.

A combustão ocorre entre gás natural ou óleo combustível enriquecido com oxigênio, aquecendo o material da carga e o revestimento refratário. Uma carga típica

para recuperação de chumbo foi descrita por Machado (2002) como sendo composta por sucata metálica (85,7%), coque (4,29%), ferro (4,29%) e carbonato de cálcio (4,29%).

O ponto de encontro entre o combustível e o comburente está localizado em uma extremidade do forno, enquanto na outra extremidade, uma porta permite o carregamento dos insumos da carga do forno. O chumbo e a escória são retirados no final do ciclo de operação, que pode variar de 5 a 12 horas por batelada, dependendo da capacidade do forno rotativo (USEPA, 1998).

Figura 8 - Esquema de forno rotativo.

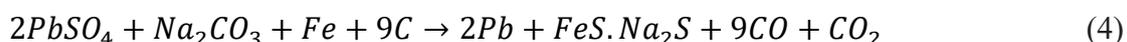


Fonte: Machado (2002)

Na preparação da carga, cada matéria-prima é pesada e misturada antes de ser carregada no interior do forno. As quantidades e tipos de insumos podem variar e gerar diferentes combinações, que são calculadas a partir da estequiometria das reações. A preparação da carga é a etapa inicial do processo de obtenção de chumbo bruto nos fornos rotativos (GOMES, 2006).

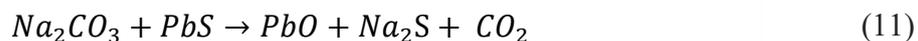
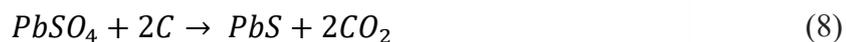
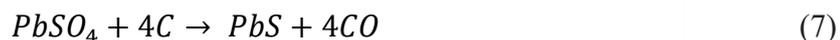
O carregamento do forno ocorre posteriormente a mistura e homogeneização das matérias-primas, para melhorar o processo de fundição, que consiste no aumento gradual de velocidade e temperatura do forno para promover as reações de oxirredução.

A reação global a seguir mostra a redução de chumbo a partir do $PbSO_4$ (ELLIS e MIRZA, 2010):



Diversos autores tentaram explicar como acontecem as reações de oxirredução no forno rotativo para obtenção do chumbo bruto. Apesar das diferenças entre os mecanismos estudados, as reações propostas se assemelham em relação à função do redutor e ao formador de escória que compõem a carga (GOMES, 2006).

Comumente, utiliza-se o coque de petróleo ou carvão como redutor, formando gases monóxido de carbono e dióxido de carbono, como mostram as equações 5, 6, 7 e 8. O ferro atua como formador da escória, sequestrando o enxofre presente na forma de sulfeto de chumbo. Forrest e Wilson (1990) tentaram explicar as reações que acontecem em paralelo:



Ao longo da etapa de fundição dos metais, ocorre a formação de um subproduto denominado de escória. A escória serve para reter impurezas que não reagiram no forno, como ferro, sulfatos e óxidos de chumbo – $FeSO_4$, $PbSO_4$ e PbO – além de contaminantes presentes na própria matéria-prima que foi inserida na carga. O subproduto forma uma camada sobre o metal fundido, servindo como proteção para que o chumbo não oxide na forma de PbO (MACHADO, 2002).

Por fim, o vazamento e separação do chumbo bruto e da escória ocorrem através de uma abertura no forno. Como o chumbo é mais denso que a escória, se acumula na parte inferior do forno e sai primeiro; em seguida, o resíduo é retirado do forno, resfriado e disposto em aterro industrial adequado para resíduos perigosos.

2.4.1.3 Refino do chumbo

De acordo com Machado (2002), o chumbo é demandado pela indústria em várias composições, podendo ser necessário na forma pura ou como parte de ligas. Para que o chumbo recuperado atenda às especificações exigidas pelos processos industriais, é submetido a um processo chamado de refino.

O processo de refino é realizado mediante a aplicação de calor e a ocorrência de reações químicas. O chumbo proveniente dos fornos de fundição é transferido para um reator químico conhecido como panela de refino, onde é aquecido e mantido a uma temperatura de aproximadamente 400 a 500°C (MACHADO, 2002).

A seleção dos compostos químicos a serem adicionados durante o processo depende do elemento químico que se deseja manipular. As principais impurezas que precisam ser removidas do chumbo das placas de bateria incluem arsênio, antimônio, estanho, cobre e níquel. Isso se deve ao potencial dessas impurezas em provocar vazamentos nas baterias, aumentando a produção de gases nas placas, tornando-as mais frágeis e afetando a corrente elétrica gerada. Duas operações distintas são executadas: extração e adição de elementos.

Conforme descrito por Gomes (2006), a extração envolve a introdução de um composto que reage com o elemento que se pretende remover. Essa reação pode resultar na formação de gases, escória, entre outros produtos. O processo de extração é utilizado tanto na produção de chumbo puro quanto na fabricação de ligas de chumbo. Por outro lado, a adição consiste em incorporar ao chumbo metálico um elemento que seja semelhante ao contaminante presente, corrigindo assim o seu teor. A operação de adição é empregada exclusivamente na produção de ligas.

O lingotamento é a etapa final do processamento do chumbo secundário e consiste no processo de solidificação do chumbo em formato de lingotes para serem enviados aos clientes, como mostrado na Figura 9.

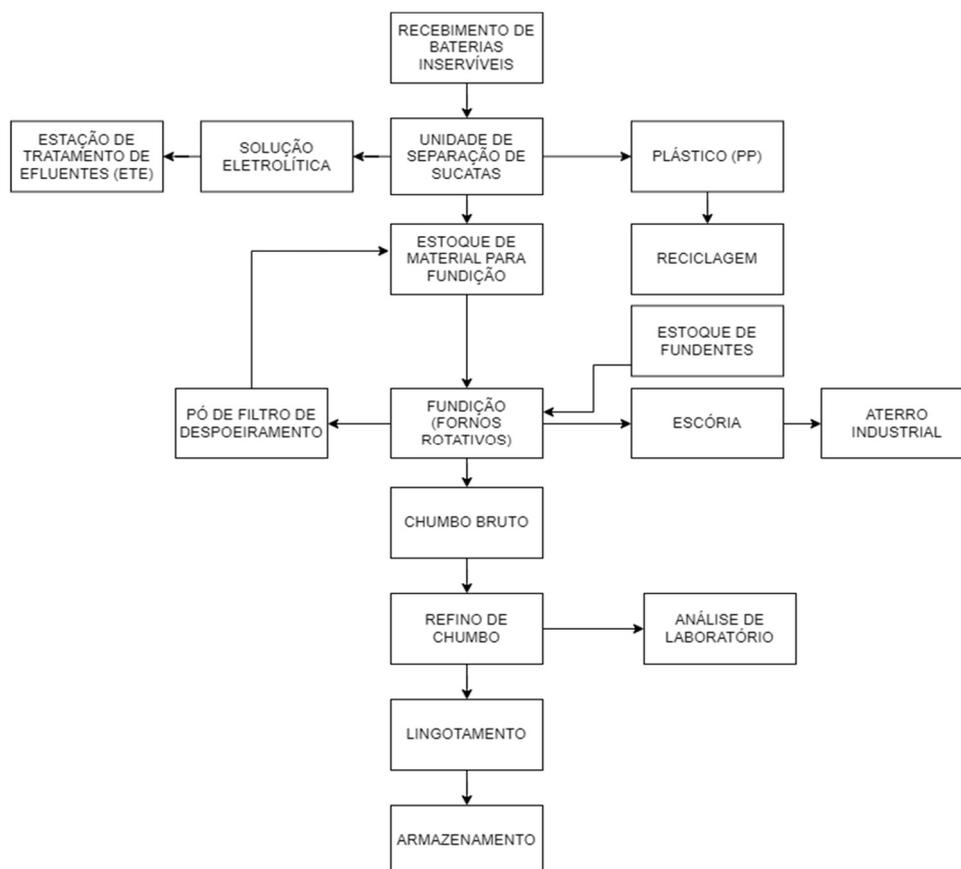
Figura 9 - Lingotes de chumbo refinado.



Fonte: Metais BR. Disponível em: <https://www.metaisbr.com/produtos/chumbo-puro/>. Acesso em 16 set. 2023.

O fluxograma do processo produtivo de chumbo secundário envolvendo todas as etapas, desde o recebimento das baterias inservíveis até o armazenamento dos lotes de lingotes de chumbo refinado é apresentado na Figura 10.

Figura 10 - Fluxograma do processo produtivo de chumbo secundário.



Fonte: Autoria própria.

2.5 Coque de Petróleo

O coque verde de petróleo (CVP) é um combustível sólido, resultado do processamento de frações do petróleo nas unidades de coqueamento retardado (URC),

incluída na produção para otimizar o aproveitamento da matéria-prima. O coque é composto basicamente por carbono e hidrocarbonetos residuais do processamento de petróleo (PETROBRAS, 2019).

De acordo com as informações técnicas da Petrobras, dentre as principais características físico-químicas do material, estão:

- Elevado teor de carbono: O teor de carbono fixo no CVP pode variar de 80% a 90%, tornando-o um combustível de alto poder calorífico.
- Porosidade: A alta porosidade confere ao coque uma grande área superficial.
- Alto teor de enxofre: O CVP pode conter teores elevados de enxofre, o que lhe confere uma desvantagem ambiental e pode exigir tratamento da reduzir as emissões de SO_2 . É classificado como baixo (BTE), médio (MTE) ou alto (ATE) teor de enxofre.
- Cristalinidade: As condições empregadas no processo de coqueamento resultam na produção de CVP com diferentes granulometrias e porosidades. Existem pelo menos três tipos: coque agulha, shot coke e soque esponja.

Devido às propriedades mencionadas, o coque tem ampla variedade de aplicações, não apenas como combustível sólido, mas também como agente redutor em indústrias de ferro-gusa, cimenteiras, metalúrgicas, termelétricas, dentre outras; sua aplicação mais importante, no entanto, é na indústria de alumínio.

2.6 Carvão Antracito

O carvão é classificado em quatro tipos principais: antracito, betuminoso, subbetuminoso e linhito. A classificação depende dos tipos e quantidades de carbono que o carvão contém, e da quantidade de energia térmica que pode produzir (EIA, 2022).

O carvão antracito é uma variedade de carvão mineral, de coloração negra brilhante e aspecto lustroso. Dentre as principais características físico-químicas, estão:

- Alto teor de carbono: Dentre todos os tipos de carvão, o antracito possui o maior teor de carbono fixo, geralmente acima de 90%, o que lhe confere um alto poder calorífico.
- Alto teor de cinzas fixas: O antracito possui teor relativamente elevado de cinzas fixas, que permanecem sólidas quando queimadas, afetando a formação de resíduos durante a queima.

- Baixo teor de umidade: Essa característica é responsável pela baixa geração de vapor de água durante a queima.
- Alta resistência mecânica: Devido à estrutura sólida e dura, o antracito apresenta alta resistência mecânica, ao desgaste e à quebra.

2.7 Análise térmica

De acordo com Mackenzie (1979), a análise térmica é definida como um grupo de técnicas em que se registram as mudanças em uma propriedade física de uma amostra e/ou de seus produtos de reação enquanto ela é submetida a uma programação de aquecimento.

Essas definições e normas de nomenclatura foram traduzidas para o português em 1980 por Giolito e Ionashiro, em nome da ICTAC. Posteriormente, foi adotada pela Associação Brasileira de Análise Térmica e Calorimetria (ABRATEC) (DENARI; CARVALHEIRO, 2012).

Portanto, a análise térmica é composta por um conjunto de técnicas, cada uma com o potencial de acompanhar uma propriedade distinta. As técnicas mais conhecidas e suas respectivas propriedades físicas associadas são descritas na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 - Técnicas em análise térmica.

Técnica	Abreviatura	Propriedade	Usos
Análise termogravimétrica e Termogravimetria derivada	TGA DTG	Massa	Decomposição Desidratação Oxidação
Análise Térmica Diferencial	DTA	Temperatura	Mudança de fase Reações
Calorimetria Exploratória Diferencial	DSC	Entalpia	Capacidade calor Mudança de fase Reações Calorimetria
Análise Termomecânica	TMA	Deformação	Mudanças mecânicas Expansão
Análise Dinâmico-Mecânica	DMA	Propriedades Mecânicas	Mudança de fase Cura de polímero
Análise de gás envolvido	EGA	Gases	Decomposição Catálise e reação de superfície
Termoptometria	-	Óptica	Mudança de fase Reações de superfície Mudança de coloração

Fonte: Adaptado de Denari e Carvalheiro (2012)

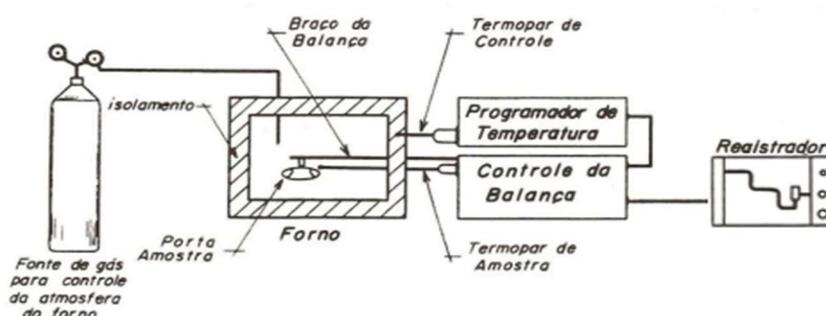
2.7.1 Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) pode ser descrita como uma técnica termoanalítica que registra as mudanças na massa da amostra resultante de uma transformação física, incluindo perda e/ou ganho, em relação ao tempo ou à temperatura imposta ao material analisado (MOTHÉ & AZEVEDO, 2009). Por outro lado, a Termogravimetria Derivada (DTG) é essencialmente um cálculo matemático no qual a primeira derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registrada em função da temperatura ou do tempo. Em termos simples, a DTG é a derivada da TGA (DENARI; CARVALHEIRO, 2012).

O equipamento usado para a análise termogravimétrica é essencialmente composto por uma balança registradora, um forno, um suporte para a amostra, um sensor

de temperatura para o forno, um sistema de registro e controle da atmosfera dentro do forno, conforme ilustrado pela Figura 11. Embora sua configuração possa variar de um fabricante para outro, os princípios fundamentais permanecem os mesmos. A termobalança é um dispositivo que permite a medição contínua da massa de uma amostra conforme ela é aquecida ou resfriada, em relação à temperatura (DENARI; CARVALHEIRO, 2012).

Figura 11 - Diagrama de um equipamento para análises termogravimétricas.



Fonte: Denari e Carvalheiro (2012)

A razão de aquecimento pode atingir de 1°C por minuto até 100°C por minuto, dependendo do fabricante. A temperatura final pode chegar até a 2000°C. A sensibilidade é da ordem de 0,1 microgramas, geralmente com capacidade de até 1 grama.

Os principais fatores que podem afetar as análises termogravimétricas estão descritos na Tabela 2, por Denari e Carvalheiro (2012):

Tabela 2 - Fatores instrumentais e da amostra que influenciam as análises termogravimétricas.

Fatores Instrumentais	Fatores da Amostra
Razão de aquecimento do forno	Quantidade de amostra
Velocidade de registro (papel)	Solubilidade dos gases envolvidos
Atmosfera do forno	Tamanho das partículas e calor de reação
Geometria do suporte de amostra	Empacotamento da amostra
Sensibilidade da balança	Natureza da amostra
Composição do suporte da amostra	Condutividade térmica

Fonte: Adaptado de Denari e Carvalheiro (2012)

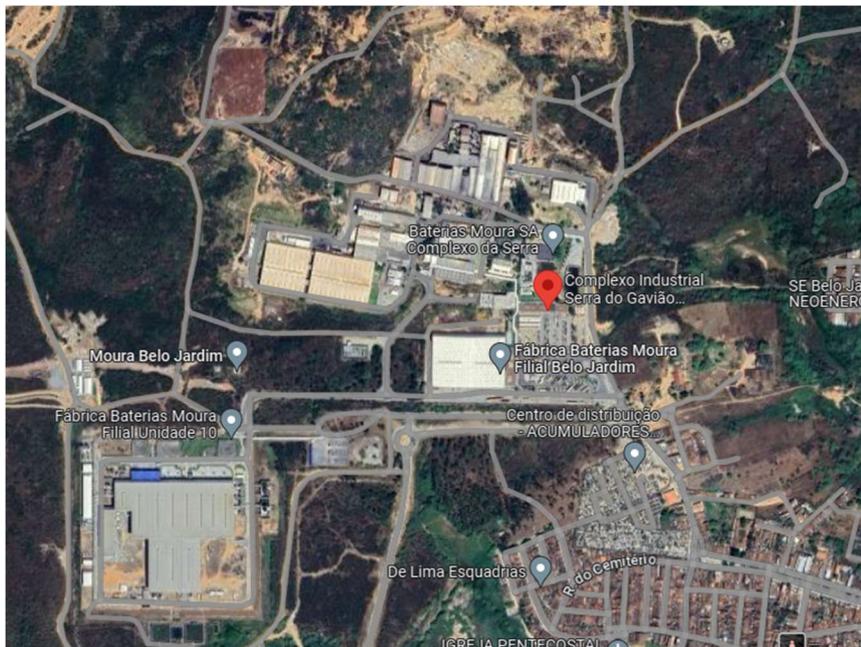
3. METODOLOGIA

3.1 Área de estudo

O trabalho foi realizado na cidade de Belo Jardim, interior de Pernambuco, na planta industrial de uma fábrica de reciclagem de baterias chumbo-ácido. O estudo foi feito em apenas uma das etapas da produção de chumbo

secundário, especificamente no processo de fundição de metais em forno rotativo. A localização da planta está indicada na Figura 12.

Figura 12 - Localização da fábrica de reciclagem de baterias chumbo-ácido.



Fonte: Google Maps (2023)

3.2 Tipo de Pesquisa: Estudo de caso

Quanto à abordagem, o presente trabalho se caracteriza como um estudo de caso, tratando-se de uma investigação detalhada de um fenômeno específico – o processo de fundição de chumbo – em um contexto real e complexo. O estudo envolve a coleta de dados qualitativos e quantitativos, com o objetivo de explorar o objeto de estudo em questão.

O intuito do estudo de caso é, não só descrever o fato, mas compreender os resultados alcançados e suas causas e efeitos, contribuindo com conhecimento prático acerca do tema discutido.

3.3 Direcionador

No processo de fundição de chumbo secundário são utilizados três insumos principais, conforme explanado no referencial teórico deste trabalho: coque de petróleo (ou carvão antracito) como fonte de carbono, material contendo teores elevados de ferro e carbonato de sódio.

Baseando-se em *benchmarking*¹ realizado com uma metalúrgica localizada no Canadá e em ¹pesquisas realizadas acerca da fabricação de chumbo secundário, foi investigada a substituição da utilização do coque de petróleo pelo carvão antracito na fábrica em que o trabalho foi desenvolvido.

O objetivo com a substituição da matéria-prima foi o de aumentar o percentual de carbono disponível na carga, elevando com isso o potencial de redução de óxidos e sulfatos de chumbo a chumbo metálico, e de óxidos de ferro a ferro metálico— uma vez que este último não é utilizado em seu estado livre.

Com maiores taxas de reação, é possível obter uma redução no teor de enxofre e umidade, redução no consumo de ferro, gás natural e, conseqüentemente, na taxa de emissão de CO₂ (razão entre a quantidade de gás emitido por quantidade de chumbo produzida).

É importante frisar que, para preservar os parâmetros internos e a confidencialidade do processo industrial, será utilizado um fator de correção para a composição das cargas de forno estudadas e os resultados encontrados.

3.4 Testes em planta-piloto

Para compreender o comportamento do carvão antracito no processo de fundição dos metais, foi realizado um teste inicial em planta-piloto, em condições similares às do processo industrial, simulando o ambiente real de trabalho.

Na planta-piloto, temos um maior controle das condições do processo e seu impacto sobre os resultados no produto, o que garante maior flexibilidade para os testes realizados sem comprometer a capacidade de produção industrial.

O teor de carbono fixo é a característica de maior interesse, por ser responsável pela redução de óxidos e sulfatos no processo de fundição, demonstrada nas reações já citadas no presente estudo. Esse percentual é utilizado para calcular a quantidade a ser inserida na carga.

Para cada composição simulada, repetiu-se o procedimento em escala piloto por duas vezes, a fim de validar os resultados obtidos. Para ter base avaliativa, foram realizadas cargas de forno utilizando coque nas mesmas condições que a matéria-prima

¹ Benchmarking é o processo de pesquisa entre empresas do mesmo setor para analisar como seus produtos, processos e serviços estão desempenhando em relação aos concorrentes.

em teste, para comparar os dois insumos. Para a fonte de ferro, foi utilizada uma mistura composta por sucata de aço industrial e minério de ferro. A Figura 13 mostra a carga preparada para ser utilizada em escala piloto, para o coque de petróleo.

Figura 13 - Preparação da carga de forno em escala piloto para o coque de petróleo.



Fonte: Autoria Própria

Da mesma forma, a Figura 14 ilustra a preparação da carga utilizando antracito.

Figura 14 - Preparação da carga de forno em escala piloto para o antracito.



Fonte: Autoria Própria.

A composição calculada para cada carga-teste é um percentual da quantidade de pasta utilizada – matéria-prima oriunda da trituração da sucata de baterias – baseado na estequiometria da reação e em resultados obtidos experimentalmente na planta industrial.

Para os testes em escala piloto, foram utilizadas cargas de 1 kg do material formado pelo metal e óxidos de chumbo. O tempo de processo foi de 2 horas para cada carga.

As composições das cargas utilizadas foram calculadas a partir da estequiometria da reação, considerando uma base de cálculo de 27 toneladas de matéria-prima, formada

por 47% de sulfato de chumbo ($PbSO_4$), 20% de óxido de chumbo (PbO_2) e 33% de Pb metálico.

Considerando as Equação 5 e 8, tem-se a reação de redução do sulfato de chumbo e óxido de chumbo:



Tabela 3 - Quantidade de carbono utilizada para redução do sulfato de chumbo.

SUBSTÂNCIA	MOL	MASSA MOLAR (g/mol)	QUANTIDADE (g)
PbSO₄	1	303,26	12.690
C	2	12	1004,29
PbS	1	239,3	10.013

Fonte: Autoria Própria.



Tabela 4 - Quantidade de carbono utilizada na redução do óxido de chumbo.

SUBSTÂNCIA	MOL	MASSA MOLAR (g/mol)	QUANTIDADE (g)
PbO₂	1	239	5.400
C	1	12	271,13

Fonte: Autoria Própria.

Logo, de acordo com o cálculo estequiométrico, a quantidade necessária de carbono é 1275 kg, o que representa 4,7% da carga de 27 t.

De forma semelhante, foi calculado o percentual de barrilha necessário para o processo, de acordo com a Equação 11. De acordo com a Equação 8, são formados 10 kg de sulfeto de chumbo durante a redução do sulfato de chumbo.

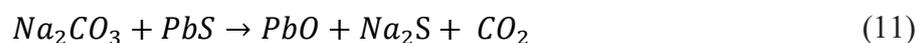


Tabela 5 - Quantidade de carbonato de sódio utilizado na redução de sulfeto de chumbo.

SUBSTÂNCIA	MOL	MASSA MOLAR (g/mol)	QUANTIDADE (g)
PbS	1	239,3	10.013
Na₂CO₃	1	106	4.435

Fonte: Autoria Própria.

Assim, tem-se que o percentual de carbonado de sódio necessário é de 4.435 kg, de acordo com a reação, representando 16,4%.

Para o cálculo da quantidade de ferro necessária, foi utilizada a reação de redução de sulfeto de chumbo, dada na Equação 9:



Tabela 6 - Quantidade de ferro utilizada na redução de sulfeto de chumbo.

SUBSTÂNCIA	MOL	MASSA MOLAR (g/mol)	QUANTIDADE (g)
PbS	1	239,3	10.013
Fe	1	56	2.320

Fonte: Autoria Própria.

A quantidade de ferro calculada para a reação é de 2.320 kg – 8,6% da carga total. Por fim, decidiu-se variar para mais e para menos a quantidade de carvão antracito nas cargas teste de forno, fixando as quantidades dos demais insumos (ferro e barrilha).

A Tabela 7 representa as composições utilizadas nas cargas de forno para o teste em escala piloto. Para a barrilha, foi utilizado um teor menor que o calculado pela reação química, devido a experimentos anteriores na planta industrial.

Tabela 7 - Composições utilizadas nas cargas de forno para teste em escala piloto.

COMPOSIÇÃO	CARVÃO ANTRACITO (%)	MATERIAL RICO EM FERRO (%)	CARBONATO DE SÓDIO (%)
1	4,5	8,6	6,5
2	4,7	8,6	6,5
3	4,9	8,6	6,5

Fonte: Autoria Própria.

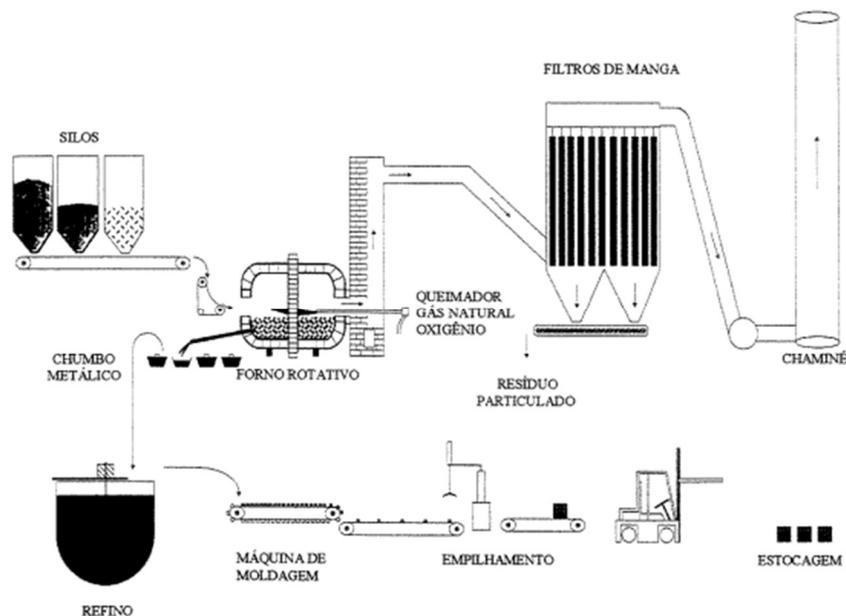
3.5 Testes em escala real

A partir dos resultados obtidos com os testes em planta-piloto e da estequiometria das reações, foram determinadas as composições das cargas de forno para os testes em escala industrial.

Foram realizadas 15 cargas-teste em forno rotativo, substituindo a utilização original de coque de petróleo por carvão antracito. O material rico em ferro utilizado foi limalha de ferro fundido. O carbonato de sódio (Na₂CO₃), também denominado como barrilha, pode ser classificado como denso ou leve - para o presente estudo foi utilizada a barrilha densa.

A Figura 15 mostra o esquema de fundição de chumbo em forno rotativo, como o utilizado para os testes em escala produtiva.

Figura 15 - Esquema de fundição de chumbo em forno rotativo.



Fonte: Gomes (2006).

Como combustível energético para o forno rotativo, foi utilizado ar e gás natural. Os parâmetros escolhidos para serem monitorados foram: rendimento de chumbo (t), tempo de ciclo no forno (horas), taxa de gás natural (m^3), atrasos gerados no processo, escória gerada (t) e produtividade (t/m^3).

3.6 Análise Termogravimétrica (TG)

Para as amostras de coque de petróleo e carvão antracito, as análises termogravimétricas foram realizadas utilizando-se o aparelho o equipamento SHIMADZU DTG-60H sob atmosfera de gás nitrogênio (N_2), bem como sob atmosfera de ar sintético contendo 20% de gás oxigênio (O_2), a uma vazão constante de 50 mL por minuto, utilizando-se 15 mg das amostras selecionadas. As análises foram realizadas a partir da temperatura ambiente, em torno de $25^\circ C$, até a temperatura de $1100^\circ C$, com taxa de aquecimento de $10^\circ C$ por minuto.

Com base na massa inicial de cada amostra, foram calculadas as perdas de massa, expressas em porcentagem, subtraindo-se do valor da massa final obtida nos seguintes intervalos de temperatura: $25-100^\circ C$, $100-200^\circ C$, $200-300^\circ C$, $300-400^\circ C$, $400-500^\circ C$, $500-600^\circ C$, $600-700^\circ C$, $700-800^\circ C$, $800-900^\circ C$, $900-1000^\circ C$, $1000-1100^\circ C$.

Em seguida, foram gerados termogramas por meio do software estatístico indicado para o tipo de aparelho. As funções obtidas foram então interpoladas, originando as curvas termogravimétricas para a análise do comportamento da resistência térmica tanto para o coque quanto para o antracito, com base na perda de massa sob as referidas faixas de temperatura.

Os valores da massa residual foram calculados somando as perdas de massa observados em cada intervalo, decrescendo de 100%.

4. RESULTADOS

Os resultados obtidos para cada etapa do projeto serão apresentados a seguir.

4.1 Caracterização das amostras

Foi realizada a caracterização físico-química em laboratório utilizando os analisadores LECO S628 e CHN268. A análise foi realizada em duplicata para determinação de alguns parâmetros importantes do coque de petróleo e do carvão antracito: umidade, carbono fixo, enxofre, material volátil e cinzas, mostrados nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 8 - Análise da amostra de coque de petróleo.

	Carbono (%)	Enxofre (%)
Coque - Amostra 1	80,631	7,45
Coque - Amostra 2	80,504	7,03
Média	80,568	7,24

Fonte: Jesus (2023)

Tabela 9 - Análise da amostra de carvão antracito.

	Carbono (%)	Enxofre (%)
Antracito - Amostra 1	87,895	0,397
Antracito - Amostra 2	87,709	0,382
Média	87,802	0,389

Fonte: Jesus (2023)

Constatou-se que a amostra de coque verde de petróleo apresenta aproximadamente 80,57% de carbono disponível para o processo, além de cerca de 7,24% de enxofre. Em contrapartida, o carvão antracito apresentou aproximadamente 87,80% de carbono fixo e 0,38% de enxofre. Além disso, notou-se que a umidade varia entre 5 e 10%.

A Figura 16 apresenta uma amostra da matéria-prima do coque e a Figura 17 do carvão antracito:

Figura 16 - Amostra de coque de petróleo.



Fonte: Autorial Própria.

Figura 17 - Amostra de carvão antracito.



Fonte: Autorial Própria.

4.2 Avaliação do potencial de ganho com a utilização do carvão antracito

A partir das caracterizações das amostras do coque e do antracito, dispostas nas Tabelas 1 e 2, e das reações químicas que acontecem durante a fundição dos metais, foi possível avaliar os ganhos potenciais para o processo com a substituição do coque de petróleo pelo carvão antracito.

Como já disposto no referencial teórico deste trabalho, dentre as equações parciais que acontecem no forno, temos a atuação do carbono fixo na redução de óxidos de chumbo a chumbo metálico.

O coque apresentou, em média, um teor de 80,57% de carbono fixo, enquanto o carvão antracito 87,80%. Isso significa que, comparando as duas matérias-primas, para cada tonelada de coque teremos 805,7 kg de carbono fixo disponível, já para o antracito esse valor é de 878 kg – um ganho de mais de 72 kg.

Outro parâmetro importante é a quantidade de enxofre presente na carga, que impacta diretamente na quantidade de ferro necessária para fazer a captura desse elemento e na estabilidade do forno – uma vez que o principal objetivo desse processo é a redução de sulfatos e sulfetos. De acordo com a classificação da Petrobrás para o teor de enxofre presente no coque, o material utilizado classifica-se como alto teor de enxofre (ATE), pois o percentual é maior que 4%.

4.3 Resultados dos testes em escala piloto

A Figura 18 ilustra o produto obtido durante o processo de fundição em escala piloto: à esquerda o chumbo bruto, que ainda contém impurezas e a presença de outros metais, e à direita a escória, resíduo inerente ao processo, que é encaminhada a aterro industrial adequado para resíduos perigosos.

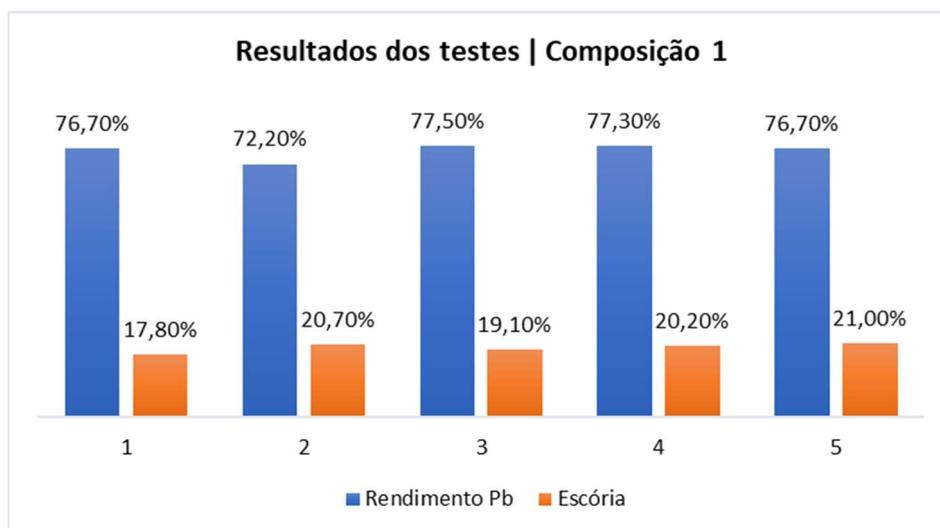
Figura 18 - Chumbo e escória obtidos na fundição em escala piloto.



Fonte: Autoria própria.

Para cada composição estudada, foram realizadas 5 réplicas, cada uma delas está representada nas Figuras 19, 20 e 21 a seguir.

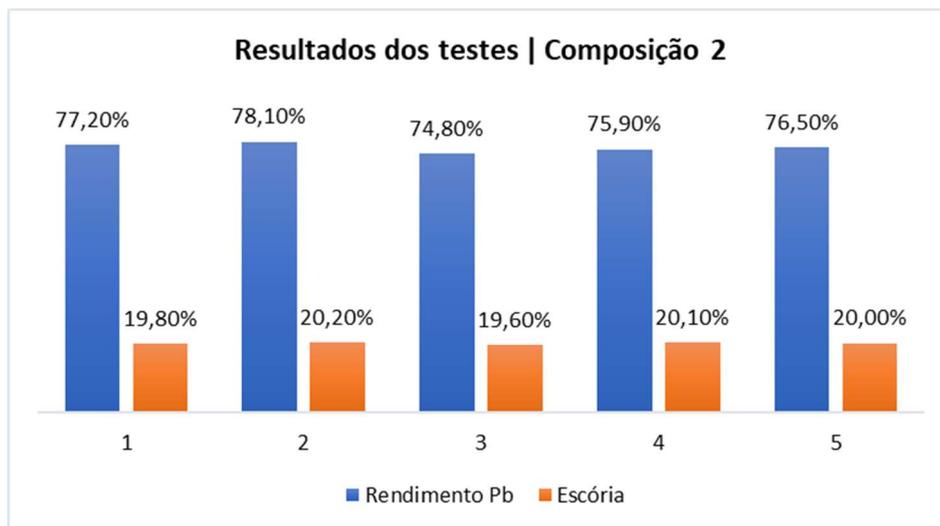
Figura 19 - Resultados dos testes para a composição 1.



Fonte: Autoria própria.

Para a primeira composição avaliada em escala piloto – dentre as três, a com menor percentual de antracito, obteve-se um resultado de rendimento médio de 76,08%, enquanto o percentual de escória gerada foi de 19,76%.

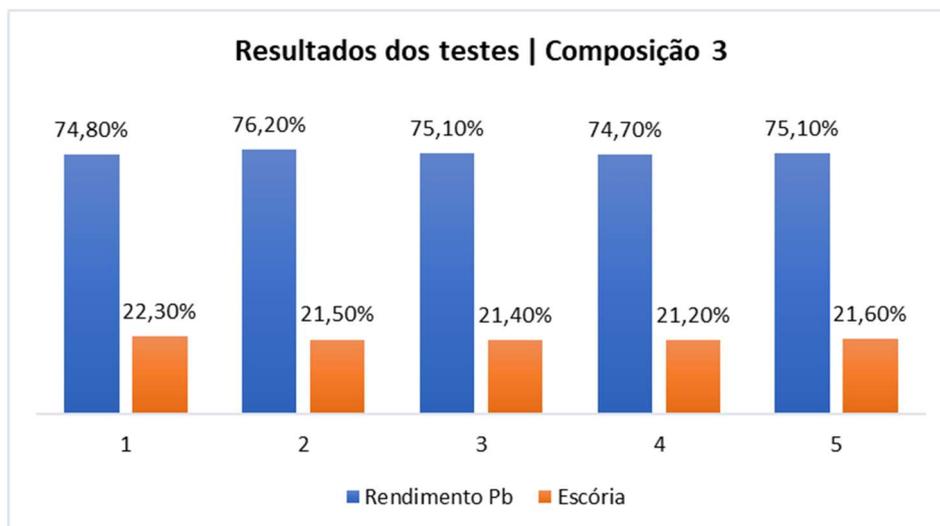
Figura 20 - Resultados dos testes para a composição 2.



Fonte: Autoria própria.

Já para a segunda composição, com 4,2% de antracito, o rendimento médio foi 76,50% - maior que o primeiro. Como subproduto inerente ao processo, foi gerado 19,94% de escória.

Figura 21 - Resultados dos testes para a composição 3.



Fonte: Autoria própria.

Para a terceira e última composição testada, o rendimento médio de chumbo foi 75,18%. Para a escória o percentual foi de 21,60%. Dentre os três, foi o teste que

apresentou o pior resultado, devido ao maior percentual de escória gerado – o que demonstra que a reação no forno não foi eficiente, que pode ocorrer devido ao excesso ou falta de algum dos três insumos.

Comparando os três testes realizados, o que apresentou o melhor resultado foi o teste com a composição 2 – maior rendimento de chumbo (76,50%) e geração de escória menor que a terceira composição e semelhante à primeira (19,94%).

Quando comparado aos dados fabris em escala real, para o processo realizado com o coque de petróleo, o rendimento foi quase 4% maior. O resultado foi satisfatório para os parâmetros de rendimento de chumbo, quantidade de escória gerada e qualidade do produto – o chumbo obtido estava limpo e com aspecto visual dentro das especificações de qualidade.

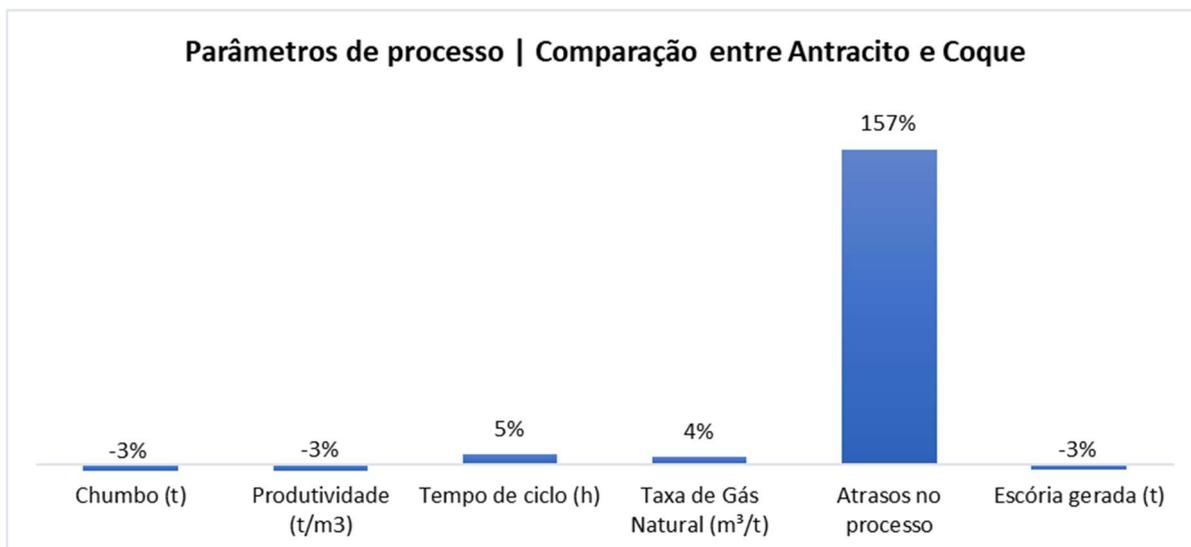
Observou-se que, durante o vazamento do forno da planta piloto, a escória não apresentava a fluidez ideal. Além disso, pode-se notar a presença de pedaços do carvão antracito no subproduto, um indicativo de que o material não reagiu completamente durante o processo de fusão.

Em posse desses dados e informações, foram realizados os testes em escala industrial, utilizando o mesmo teor das matérias-primas da composição 2 dos testes em escala piloto, conforme a Tabela 5.

4.4 Resultados dos testes em escala real

Foram realizadas 15 cargas teste em forno rotativo utilizando o carvão antracito como fonte de carbono, a limalha de ferro fundido como formador de escória e o carbonato de sódio. Os resultados obtidos foram comparados com as 15 cargas anteriores, realizadas no mesmo forno e com a mesma fonte de ferro, porém utilizando o coque de petróleo. O resultado comparativo é mostrado na Figura 22.

Figura 22 - Resultados dos testes em escala industrial.



Fonte: Autoria própria.

Avaliando os principais parâmetros de processo da planta industrial, os resultados não foram satisfatórios.

Houve uma queda de 3% no rendimento de chumbo bruto, ou seja, na quantidade de chumbo que foi recuperada dos óxidos, sulfatos e sulfetos de chumbo que foram introduzidos como produto da trituração da sucata.

O mesmo percentual (3%) de queda foi observado na produtividade do forno. Além disso, houve um incremento de 5% no tempo de ciclo do forno, devido ao expressivo aumento nos atrasos no processo. Os principais atrasos ocorreram devido ao aumento das emissões de gases no processo de fundição, processo de fusão incompleto, acarretando horas extra de processamento – e dificuldades no vazamento da escória, que não alcançou a fluidez esperada.

A taxa de gás natural é calculada a partir da quantidade de gás gasta por tonelada de chumbo produzida; estando atrelada aos atrasos e aumento no tempo de ciclo, também aumentou em 4%. Houve também uma queda de 3% na quantidade de escória gerada, porém pouco significativa frente aos demais resultados.

Os resultados obtidos na planta industrial não foram satisfatórios, uma vez que os principais parâmetros avaliados apresentaram um resultado negativo.

De acordo com os *benchmarkings* realizados, o antracito se mostrou uma excelente opção para substituir o coque de petróleo. Devido a isso, a segunda etapa do trabalho foi avaliar a causa raiz que gerou os problemas no processo da planta em que o trabalho foi realizado.

Foram realizadas duas análises térmicas, tanto para o coque quanto para o antracito, totalizando quatro amostras: análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético e em atmosfera de gás nitrogênio. Outro ponto importante, que não foi avaliado neste trabalho, é a influência do tamanho das partículas do antracito na cinética da reação; o carvão antracito é mais duro, maciço e menos poroso, quando comparado ao coque de petróleo.

Os resultados obtidos nas análises térmicas serão apresentados a seguir.

4.5 Resultados das análises térmicas das amostras de coque de petróleo e antracito

4.5.1 Análise termogravimétrica em atmosfera de ar sintético

O resultado do comportamento do coque e do antracito em processo de combustão em atmosfera de ar sintético contendo 20% de oxigênio é mostrado na Figura 25.

Os termogramas obtidos da análise termogravimétrica desempenham um papel crucial na compreensão do comportamento dos insumos envolvidos no processo reacional que ocorre no forno de fundição. Como descrito na metodologia adotada neste estudo, a análise térmica foi realizada a partir da temperatura ambiente até cerca de atingir 1.100°C, que se aproxima da temperatura de operação dos fornos industriais utilizados na fundição de chumbo em larga escala.

É possível observar que, para o coque, ocorrem dois grandes eventos de degradação: o maior inicia-se em cerca de 450°C, quando há perda acentuada na massa da amostra. A partir dos 800°C, a decomposição da amostra de coque é quase total, restando apenas uma pequena quantidade de resíduo, aproximadamente 1%. Ao final da análise, em cerca de 1.100°C, 98,98% do coque havia sido degradado.

Para o antracito, é possível visualizar que os pontos de maior degradação ocorrem em temperaturas mais elevadas do que para o coque: para este, o principal evento de degradação da matéria-prima ocorre na faixa de temperatura entre 550-700°C, indicando maior estabilidade térmica quando comparado ao coque de petróleo. Sob temperatura de 1.100°C, ao final da análise, ainda resta cerca de 23% de cinzas.

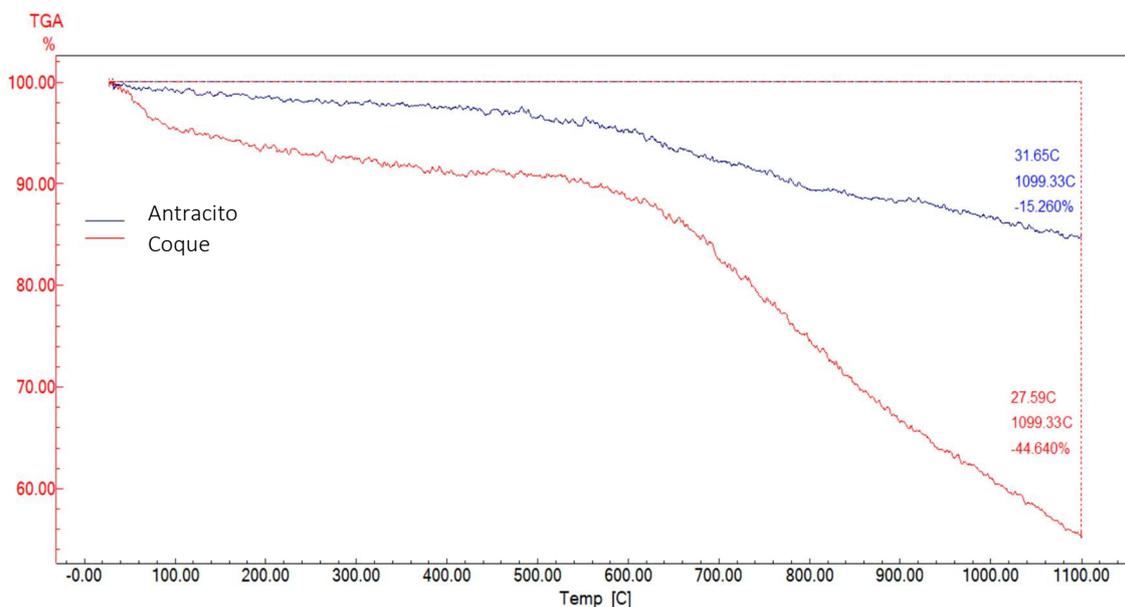
O resultado obtido a partir da análise justifica o comportamento do carvão antracito nos testes em escala industrial. Sendo a classificação mais alta do carvão, duro e quebradiço, e o fato de conter um elevado percentual de carbono fixo e baixo percentual de material volátil fazem com que este seja muito estável termicamente. Do mesmo modo em que na análise térmica grande parte do material não se decompôs, nos fornos também não se degradam.

A temperatura de operação utilizada nos fornos no teste em escala industrial não foi suficiente para atingir a decomposição completa do antracito, logo, grande parte do material não reagiu – uma vez que a redução dos sulfatos não foi completa, a maior parte do insumo ficou na escória.

4.5.2 Análise termogravimétrica em atmosfera de gás nitrogênio

A segunda análise térmica realizada foi a análise termogravimétrica em atmosfera de gás nitrogênio (N₂). A Figura 23 mostra o termograma com os resultados obtidos para o coque e o carvão antracito.

Figura 23 - Análise térmica de coque de petróleo e antracito em atmosfera de gás nitrogênio.



Fonte: Autoria própria.

O termograma mostra um comportamento consideravelmente diferente quando comparado a análise em atmosfera de ar sintético. Ao passo em que há o aquecimento das amostras, é iniciada a decomposição destas – em contrapartida, na análise anterior, foi possível observar estabilidade térmica das amostras até cerca de 400°C.

O maior evento de degradação, tanto para o coque como para o antracito, ocorre em cerca de 600°C – entretanto, o primeiro tem decomposição mais acentuada. Ao final da análise, em cerca de 1.100°C, ainda resta quase 85% da amostra de antracito. Para o coque, esse percentual é de aproximadamente 55%.

O resultado da análise mostra que, para ambas as matérias-primas, ainda há grande resíduo a esta temperatura, quando sob atmosfera de N₂.

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado um estudo de caso para investigar a utilização do carvão antracito como fonte de carbono em forno rotativo para obtenção de chumbo secundário, proveniente da reciclagem de baterias inservíveis.

Foram realizados testes em escala piloto e em escala real. Houve uma performance negativa para os testes realizados em escala produtiva, que acarretariam perdas significativas caso o novo insumo fosse adotado em larga escala. Pode-se observar a importância da parametrização adequada dos processos – além da qualidade das matérias-primas utilizadas, a temperatura do meio reacional é fundamental para obter-se êxito no processo de fundição.

A partir das análises térmicas realizadas para o coque de petróleo e para o carvão antracito, é possível parametrizar corretamente a temperatura ideal para o processo – ao passo que o antracito possui um teor maior de carbono fixo, apresenta maior estabilidade térmica.

Recomenda-se para trabalhos futuros o teste da utilização do carvão antracito em granulometria menor do que a utilizada no presente trabalho, a fim de aumentar a cinética da reação no forno e reduzir a quantidade de cinzas como resíduo do processo.

6. REFERÊNCIAS

- ARMELIN, M. P. **Análise da cadeia de suprimentos de circuito fechado de baterias de chumbo-ácido**. 2020. 142 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Centro Universitário FEI, São Bernardo do Campo, 2020. Disponível em: <https://repositorio-api.fei.edu.br/server/api/core/bitstreams/2c17e165-397d-44e7-bede-8a408959b3cc/content>. Acesso em: 13 set. 2023.
- BELGAMASCO, M. E. F. **Logística reversa de baterias automotivas: um estudo de caso em uma distribuidora de autopeças**. 2017. 31 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Segurança do Trabalho) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, 2017. Disponível em: https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/20231/2/LD_CEEEST_V_2018_21.pdf. Acesso em: 12 set. 2023.
- BODSWORTH, C. **The Extraction and Refining of Metals**. 1. ed. Nova York: Routledge, 1994.
- CARNEIRO, R.L.; MOLINA, J. H. A.; ANTONIASSI, B.; MAGDALENA, A. G.; PINTO, E. M. **Aspectos essenciais das Baterias Chumbo-Ácido e Princípios Físico-Químicos e Termodinâmicos do seu Funcionamento**. Revista Virtual de Química (RVq), web, Volume 9, número 3, p. 889-911, 2017. Disponível em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v9n3a06.pdf>. Acesso em: 10 set. 2023.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. São Carlos, IQSC, 2012.
- ELLIS, T. W.; MIRZA, A. H. The refining of secondary lead for use in advanced lead-acid batteries. **Journal of Power Sources**, Volume 195, Issue 14, p. 4525-4529, 2010.
- COAL explained. **U. S. Energy Information Administration (EIA)**, 2022. Disponível em: <https://www.eia.gov/energyexplained/coal/>. Acesso em 03 nov. 2023.
- GOMES, F. M. G. **Redução do Impacto Ambiental da Escória de obtenção de Chumbo por Via Secundária**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS, 2006.
- GRUPO MOURA: Energia pernambucana que ganhou o mundo. **Folha de Pernambuco**, 2022. Disponível em: <https://www.folhape.com.br/colunistas/inspiracao-pernambuco/grupo-moura-energia-pernambucana-que-ganhou-o-mundo/30214/>. Acesso em: 02 set. 2023.
- JESUS, A. M.; MACHADO, T. S.; BRANDÃO, W. A. Logística reversa de baterias automotivas, p. 821-832. In: **Anais do VIII Simpósio de Engenharia de Produção**. São Paulo: Blucher, 2020. ISSN 2357-7592, DOI 10.5151/viisimep-241041. Disponível em: <https://pdf.blucher.com.br/engineeringproceedings/viisimep/241041.pdf>. Acesso em: 06 set. 2023.
- JESUS, R. A. **A importância do controle de qualidade das matérias-primas do processo de produção de chumbo secundário: Um estudo de caso**. 2022. 60 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2022.
- KREUSCH, M. A., **Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**,

Dissertação de Mestrado em Engenharia Química ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e Processos, Universidade Federal do Paraná - UFPR, 2005.

LAMM, K. F., (1998). **Secondary lead**, *Erzmetall*, 51, 6, 438-455.

MACHADO, I. P. **Avaliação ambiental do processo de reciclagem de chumbo**. 2002, 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Resíduos industriais e aspectos ambientais) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

MEDEIROS, D. **Baterias Moura: soluções inovadoras e sustentáveis**. Pernambuco: Folha de Pernambuco, 2023. Disponível em: <https://www.folhape.com.br/especiais/marcas-que-eu-gosto-2023/baterias-moura-solucoes-inovadoras-e-sustentaveis/273194/>. Acesso em 02 set. 2023.

MOTHÉ, C.G; AZEVEDO, A.D. **Análise Térmica de Materiais**, I Editora, São Paulo, 2ª edição, 2009.

NOVO sistema de armazenamento de energia e alternativa sustentável para o agronegócio. **Portal G1**, 2022. Disponível em: <https://g1.globo.com/especial-publicitario/baterias-moura/noticia/2022/03/07/novo-sistema-de-armazenamento-de-energia-e-alternativa-sustentavel-para-o-agronegocio.ghtml>. Acesso em: 03 set. 2023.

PANTAROTO, H. L. **Chumbo: sua exploração, uso e saúde pública**. 2006. Disponível em: <http://unimep.br/phpg/mostraacademica/anais/4mostra/pdfs/141.pdf>. Acesso em: 16 out. 2023.

PAVLOV, D. Lead-acid batteries: science and technology: **a handbook of lead-acid battery technology and its influence on the product** / Detchko Pavlov. 2. ed. Sôfia: John Fedor, 2017.

PETROBRAS. **Coque verde de petróleo**. 2019. Disponível em: <https://petrobras.com.br/documents/2677942/3190768/Coque-Informacoes-Tecnicas.pdf/de752329-56f3-1910-9c7e-82d3b82b953a?version=1.0&t=1691773222000&download=true>. Acesso em 03 nov. 2023.

PIUVEZAM, M. E. P. A. **Redução do índice de orelha oxidada em placas de baterias automotivas: um estudo de caso em uma estufa industrial sem controle**. 2022. 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2022.

QUENEAU, P. B.; CREGAR, D. E.; MICKEY, D. K. Optimizing matte and slag composition in rotary furnace smelting of leady residues. In: JAECK, M. L. (Ed.). . **Primary and Secondary Lead Processing**. 1. ed. Halifax: Library of Congress Cataloging in Publication Data, 1989. p. 145–178.

SALES, P. Baterias Moura: a saga de uma empresa pernambucana. In: GUIMARÃES, P. F. *et al.* (org.). **Um olhar territorial para o desenvolvimento: Nordeste**. Rio de Janeiro: Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2014. p. 455-462.

SOUSA, E. A.; OLIVEIRA, E. C.; REIS, E. M. **Os Benefícios da Reciclagem de Chumbo-Ácido no leste de Minas**. Curso de Pós-Graduação MBA gestão integrada da Qualidade, Universidade Vale do Rio Doce, 2009.

SUTTIE, A.B. **Lead recycling via rotary furnaces.** In: Third International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, 1995. Proceedings... 1995. P. 329-336

USEPA. EPA Method 454/R-98-006: **Locating and Estimating Air Emissions from Sources of Lead and Compounds.** Washington - USA: U.S. Environmental Protection Agency, 1998.