

Escória de recicladoras de baterias: um resíduo valioso como amostra real em Química Analítica

Batteries recycle waste: a calculable real sample in Analytical Chemistry

Luciana Dornelles VENQUIARUTO¹
João KRAUSE¹
Rogério Marcos DALLAGO¹
Helen TREICHEL²
Alessandra SMANIOTTO³

Resumo

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de uma metodologia acessível que permitisse a identificação qualitativa de chumbo em escória obtida em recicladoras de baterias automotivas, tendo como intuito oportunizar uma opção de técnica experimental para as aulas de Química Analítica Qualitativa, em que os conceitos teóricos estivessem vinculados com questões da vida real, contribuindo para um ensino mais contextualizado. Os resultados apontaram para uma metodologia simples, viável e aplicável mesmo na presença de outros íons interferentes.

Palavras-chave: experimentação; química analítica; chumbo, escória de recicladoras de baterias.

Abstract

This study aimed at developing an accessible methodology that would allow qualitative identification of lead dross obtained from recycling of automotive batteries, presenting an alternative experimental technique for the Qualitative Analytical Chemistry classes, in which the theoretical concepts could be addressed according to student every day life's, contributing to a more contextualized teaching. The results pointed to a simple, feasible and applicable even in the presence of other interfering ions.

Keywords: testing; analytical chemistry; lead, batteries recycle waste.

¹ Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e Missões (URI)

² Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

³ Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Introdução

Dentre as distintas subáreas da Química (orgânica, físico-química, inorgânica e analítica), a Química Analítica é a que mais nos remete à análise química – um conjunto de etapas (amostragem, preparação e análise), preceitos e manipulações destinados a proporcionar o conhecimento da composição química de uma substância ou de uma mistura de substâncias.

O procedimento analítico a ser empregado, tais como: etapas, tratamentos, manipulações, sistema de detecção, varia muito em função do analito (tipo e concentração) que se deseja determinar e da matriz onde ele está inserido, particularidades estas que contribuem para que a Química Analítica, muitas vezes, seja caracterizada pelos acadêmicos como uma disciplina de difícil compreensão.

Colaborando para esta visão discente do aprendizado, principalmente na Química Analítica Qualitativa, observamos uma carência de vínculos entre as práticas experimentais corriqueiramente conduzidas em laboratório, como a identificação e separação de cátions e ânions em amostras sintéticas (OHLWEILER, 1987; VOGEL, 1981, VAITSMAN e BITTENCOURT, 1995) com o conteúdo trabalhado nas aulas teóricas, fator este que desfavorece o aprendizado acadêmico.

Diferentemente de quando o ensino de Química era centrado quase que exclusivamente na transmissão de conteúdos, hoje, existe uma aceitação de que essa Ciência deva ser ensinada - em qualquer nível de escolarização – com a finalidade de contribuir com a formação de alunos e de alunas capazes de exercerem uma cidadania cada vez mais crítica (MALDANNER, 2000; DELIZOICOV, 2002; GALIAZZI *et al.*, 2007). Sabe-se que uma das possibilidades para que isso ocorra é promover um ensino, como aquele defendido por Chassot (2010), cada vez menos asséptico e mais encharcado de realidade.

Na Química Analítica Qualitativa Experimental, esta realidade, a qual poderia contribuir com o exercício da aplicação da teoria, favorecendo o aprendizado, esbarra na carência de amostras reais que poderão estar presentes em determinados momentos da vida profissional dos futuros egressos da área química.

Neste contexto, a análise química empregando amostras reais apresenta-se como uma excelente ferramenta para a difusão da Química Analítica no meio acadêmico, exercitando sua curiosidade e criatividade através da aplicação dos conceitos teóricos, até então considerados abstratos por muitos acadêmicos.

Neste sentido, buscando relacionar a teoria com a aplicação em escala real, onde os conceitos teóricos possam ser abordados em sintonia com o cotidiano, contribuindo desta forma como um facilitador do aprendizado, é que foi desenvolvido este trabalho, que tem como objetivo específico a identificação qualitativa de chumbo em escória resultante do processo de reciclagem de baterias.

Durante o processo pirometalúrgico a que são submetidas as baterias exauridas para recuperação do chumbo metálico (BOCCHI, *et al.*, 2000; BIGÉLLI, 2005) são geradas grandes quantidades de um subproduto, composto majoritariamente por sais de ferro e chumbo, denominado escória (CHACÓN-SANHUEZA e FONTANETTI, 2006; MACEDO, 2000; SMANIOTTO, *et al.*, 2009), o qual deve ser descartado em aterros licenciados, uma vez que se caracteriza como um resíduo Classe I, ou seja, Perigoso (ABNT 10004, 2004). Para cada tonelada de chumbo reciclado, são geradas aproximadamente 600 kg de escória (KREUSCH, 2005; MATLOCK, *et al.*, 2002).

Devido à sua composição distinta, principalmente pela presença de ferro e chumbo em elevadas concentrações, a escória apresenta-se para a Química Analítica Qualitativa Experimental como uma amostra adequada para demonstrar a aplicação de procedimentos e conceitos analíticos qualitativos.

Materiais e Métodos

A escória de bateria, na forma de um bloco maciço (Figura 1a), foi disponibilizada por uma indústria de reciclagem de baterias automotivas, localizada na região do Alto Uruguai Gaúcho. De acordo com dados fornecidos pela recicladora, a escória caracteriza-se por apresentar um teor de ferro e de chumbo de aproximadamente 60% e 6%, respectivamente. A amostra foi previamente quebrada e macerada até atingir uma granulometria inferior a 600 μm (Figura 1b).

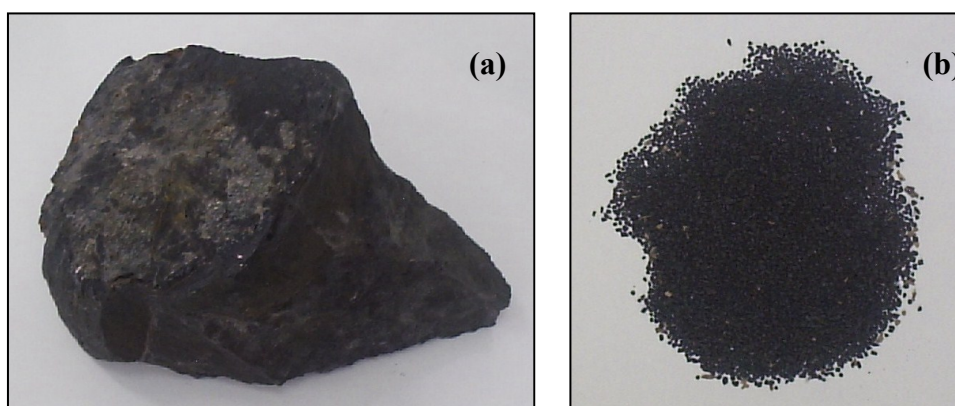


Figura 1. Escória de recicladora de bateria (a) bruta e (b) moída ($g < 600 \mu\text{m}$)

Os reagentes empregados neste estudo, NaF, EDTA dissódico, KI, FeCl_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, CrCl_3 , NiCl_2 e CoCl_3 , foram de grau analítico, marca Vetec.

A solução saturada de fluoreto (F^-) foi preparada a partir do reagente fluoreto de sódio (NaF). Apesar de apresentar uma solubilidade em água de 42 g L^{-1} , esta relação massa/solvente não foi obtida à temperatura ambiente. Buscando favorecer a solubilização do NaF em água, procedeu-se o aquecimento da solução, removendo-se o sólido insolúvel restante no fundo do recipiente mediante filtração comum. A concentração de fluoreto (18 g L^{-1}) na solução resultante foi determinada por Cromatografia de Troca Iônica (Metrohm / modelo 861) com supressão química ($\text{H}_2\text{SO}_4 - 0,01 \text{ mol L}^{-1}$) com detecção condutimétrica.

As soluções de EDTA foram preparadas a partir do ácido etilenodiaminotetraacético dissódico (Vetec), o qual apresenta solubilidade em água de 100 g L^{-1} .

As soluções saturadas contendo íons Férrico (Fe^{3+}) e iodeto (I^-) foram preparadas pela adição dos sais Cloreto Férrico (FeCl_3) e iodeto de potássio (KI), respectivamente, em um volume definido de água destilada, sob agitação constante, até a saturação da solução, indicada pela formação de um precipitado, o qual foi removido da solução por filtração.

Testes preliminares usando um sal de chumbo (Pb^{2+})

Considerando que o chumbo residual presente na escória encontra-se majoritariamente na forma salina, e que o mesmo, para ser identificado qualitativamente, deve ser previamente extraído da escória, preferencialmente mediante uma etapa de solubilização, bem como seja definida a metodologia de identificação, foi conduzido o teste preliminar empregando como amostra o iodeto de chumbo (PbI_2), um sal com baixa solubilidade em água ($K_{ps} = 7,1 \times 10^{-9}$) (CHRISTIAN, 1994).

O método baseou-se nas seguintes etapas: (i) complexação/solubilização do sal de chumbo com EDTA, (ii) deslocamento do chumbo de seu complexo com o EDTA pela adição de um metal que apresente maior constante de formação com o EDTA que o chumbo e (iii) formação de um composto de chumbo facilmente identificado qualitativamente (PbI_2 , precipitado amarelo) pela adição de um ânion apropriado (I^-).

O sal (PbI_2) foi gerado *in situ* a partir de soluções aquosas saturadas de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e iodeto de potássio (KI). Posteriormente, a solubilidade do sal frente ao EDTA foi avaliada mediante a adição de 2 ml de solução saturada de EDTA. A solução resultante da etapa de solubilização com EDTA, adicionou-se íons iodeto e diferentes cátions ($M^{n+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Bi^{3+}, \dots$) passíveis de deslocar o Pb de seu complexo (Pb-EDTA), com o EDTA mediante a formação de um complexo mais estável com o EDTA (EDTA- M^{n+}), permitindo sua reprecipitação como PbI_2 , um sal facilmente identificado qualitativamente pela sua intensa coloração amarela. Cada cátion foi avaliado independentemente.

Ensaio com amostra real (escória)

Extração de chumbo com EDTA na ausência de íons fluoreto (F^-)

Adicione em um béquer de 100 mL duas (2,0) gramas da escória, previamente triturada, e 25 mL da solução de EDTA 0,1 M. Após 30 minutos de contato, à temperatura ambiente e com agitação mecânica, separe o sólido da solução por filtração comum ou por imantação. Empregando a chapa de aquecimento, submeta a solução resultante a uma etapa de pré-concentração, reduzindo seu volume para aproximadamente 5,0 mL. Aguarde o resfriamento da solução e transfira para um tubo de ensaio. Ao tubo de ensaio adicione, nesta ordem, 3,0 mL de solução saturada de íons iodeto (KI) e 3,0 mL da solução saturada de íons Ferro III (Fe^{3+}) ou Cobre II (Cu^{2+}).

Extração de chumbo com EDTA na presença de íons fluoreto (F^-)

Adicione em um béquer de 100 mL duas (2,0) gramas da escória, previamente triturada, e 10,0 mL da solução saturada de íons fluoreto (F^-). Após 10 minutos de contato, à temperatura ambiente e com agitação mecânica, acrescente 25 mL da solução de EDTA 0,1 M. Após 30 minutos de reação, proceda a separação do sólido da solução por filtração comum ou por imantação. Mediante aquecimento, submeta a solução resultante a uma etapa de pré-concentração até um volume de aproximadamente 5,0 mL. Após resfriamento à temperatura ambiente, transfira a solução resultante (5,0 mL) para um tubo de ensaio. Ao tubo de ensaio adicione, nesta ordem, 3,0 mL de solução saturada de íons iodeto (KI) e 3,0 mL da solução saturada de íons Fe^{3+} ou Cu^{2+} e observe se a formação de um precipitado amarelo.

Resultados e Discussão

Os experimentos de extração de Pb da amostra basearam-se no efeito complexante do EDTA, o qual apresenta a habilidade de solubilizar, mediante complexação, diversos metais pesados, normalmente insolúveis em meio aquoso (VOGEL, 2002; HARRIS, 2005).

Inicialmente foram realizados ensaios em branco, empregando como material de partida o Iodeto de Chumbo (PbI_2), um sal que se caracteriza pela baixa solubilidade em água, o qual foi gerado *in situ* em um tubo de ensaio pela mistura de partes iguais de soluções saturadas de nitrato de chumbo ($Pb(NO_3)_2$) e iodeto de potássio (KI) (Figura 2). Com a adição da solução de EDTA, mediante a formação do complexo EDTA-Pb (Eq. 1), observou-se a solubilização deste sal, indicada pelo desaparecimento do precipitado amarelo presente na solução (Figura 2), o que não ocorreu quando do emprego de somente água como solvente.

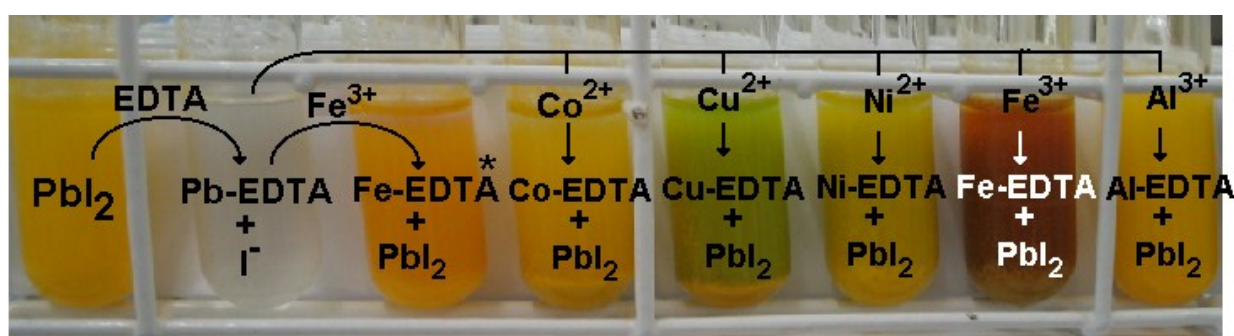
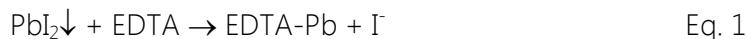


Figura 2. Ciclo de reações de complexação, deslocamento e reprecipitação do Pb, empregando como amostra de partida o PbI_2

Sendo o complexo EDTA-Pb transparente em água (Figura 2), buscou-se um meio que possibilitasse visualmente identificar a presença (qualitativa) de Pb na solução. Assim, optou-se pela adição do ânion iodeto (I^-), o qual na presença de chumbo conduz à formação de um precipitado estável de coloração amarela intensa (PbI_2), de fácil identificação.

No entanto, para que a reação ocorra, o chumbo deve encontrar-se na forma iônica ($Pb^{2+}_{(aq)}$) e não complexado com o EDTA (EDTA-Pb). Neste sentido, foram testados diversos cátions (M^+), com constante de formação com o EDTA maiores que a do chumbo (EDTA-Pb) (Vogel, 2002; Harris, 2005), com o objetivo de deslocar o Pb de seu complexo (EDTA-Pb) pela formação de um complexo mais estável com o EDTA (EDTA-M), liberando os íons Pb^{2+} para a solução (Figura 2), permitindo assim sua reação com o iodeto, a qual conduz a formação do precipitado PbI_2 (Eq. 2) de fácil identificação devido a sua coloração amarela intensa (Figura 2).



Dos cátions avaliados, os íons Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} apresentaram resultados positivos, permitindo a precipitação de iodeto de potássio após sua adição às soluções contendo o complexo EDTA-Pb e íons iodeto.

Após a etapa de desenvolvimento e validação da metodologia de identificação qualitativa do chumbo na presença de EDTA, foram conduzidos ensaios empregando como precursor de chumbo uma amostra real, neste caso a escória de recicladoras de bateria, a qual contém além do Pb, a presença de íons Fe^{3+} em sua composição.

Extração de chumbo da escória com EDTA na ausência de íons fluoreto (F^-)

A Figura 3 corresponde ao extrato aquoso resultante da etapa de extração, empregando diretamente o EDTA como agente complexante, acrescida de íons iodeto (I^-) e íons férrico (Fe^{3+}).

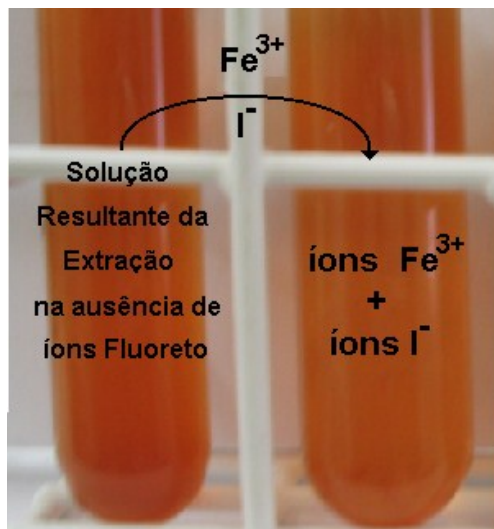


Figura 3. Extrato aquoso resultante da etapa de extração com EDTA, acrescida de íons iodeto e ferro (III).

Como podemos observar nesta Figura, o emprego direto do EDTA como agente complexante não permite a identificação qualitativa do chumbo na amostra, a qual seria indicada pelo aparecimento de um precipitado amarelo (PbI_2) após a adição dos íons Fe^{3+} e I^- . O resultado negativo observado para a identificação de chumbo após a etapa de extração com EDTA, mesmo sabendo que este elemento encontra-se presente na amostra em quantidades significativas ($\approx 6,0\%$), foi vinculado à presença de íons de ferro (Fe^{2+}/Fe^{3+}) na escória (BIGÉLLI, 2005; KREUSCH, 2005; SMANIOTTO, *et al.*, 2009 e 2010).

O ferro (Fe^{3+}) presente na amostra, além de encontrar-se em concentração muito superior a do chumbo, apresenta uma constante de formação com o EDTA ($K_{f_{Fe-EDTA}} = 1,3 \times 10^{25}$) significativamente superior a do complexo EDTA-Pb ($K_{f_{Pb-EDTA}} = 1,09 \times 10^{18}$), o que lhe confere prioridade frente ao Pb na disputa pelo ligante (EDTA) (HARRIS, 2005).

No ensaio em branco, o Ferro III foi um dos cátions que conseguiu deslocar o chumbo de seu complexo com o EDTA (Figura 1). Neste sentido, os resultados sugerem que a presença do Fe^{3+} impede a reação do EDTA com o Pb e, conseqüentemente, a sua extração da amostra por complexação. Este problema foi contornado, aplicando os embasamentos teóricos descritos em complexometria (VOGEL, 2002; HARRIS, 2005), que sugerem o emprego de um agente mascarante seletivo, em relação ao Pb, para o Fe.

Extração de chumbo da escória com EDTA em presença de íons fluoreto (F^-)

A Figura 4 corresponde ao extrato aquoso resultante da etapa de extração empregando primeiramente uma solução saturada de íons fluoreto como agente mascarante do Fe (III) e, posteriormente, o EDTA como agente complexante, acrescida de íons iodeto (I^-) e íons férrico (Fe^{3+}).

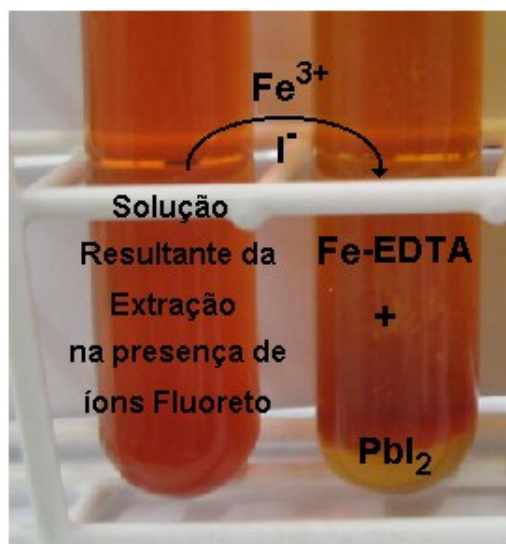


Figura 4. Extrato aquoso resultante da etapa de extração com íons fluoreto e EDTA, acrescida de íons iodeto e ferro (III).

Como podemos observar na Figura 4, na presença dos íons fluoreto foi possível a identificação qualitativa do chumbo (precipitado amarelo – PbI_2), procedente da amostra (escória), presente na solução. O íon fluoreto, adicionado previamente ao EDTA, atua como agente mascarante, protegendo/inativando o ferro (III) da reação com o EDTA (HARRIS, 2005), possibilitando assim a complexação do Pb e, conseqüentemente, sua solubilização para o meio aquoso. Quando da adição da solução de EDTA à solução-problema, os íons Fe^{3+} , mascarados pelo fluoreto, não mais competem com o Pb pelo agente complexante. A “priori”, nesta etapa do processo, o Pb é o metal presente na amostra com a maior probabilidade de ser complexado pelo EDTA. O complexo EDTA-Pb solúvel é separado da escória sólida por filtração ou imantação. Posteriormente, pela adição de íons ferro (III), o Pb é deslocado de seu complexo com o EDTA para a solução, e na presença de íons iodeto, precipita na forma de PbI_2 (amarelo). A formação do precipitado amarelo na solução (Figura 4) comprova a presença de Pb na amostra (escória).

Dentre os metais avaliados e que apresentaram capacidade de deslocar o Pb de seu complexo com o EDTA durante os ensaios em branco (Figura 2), somente os íons Fe^{3+} e Cu^{2+} apresentaram resultados positivos (formação do precipitado amarelo de PbI_2) quando do emprego da amostra real. O cobre (II) apresenta o inconveniente de precipitar iodeto de cobre, de coloração acinzentada, o qual acaba interferindo no processo da identificação qualitativa do iodeto de chumbo.

A ineficiência observada para os demais elementos, como o íon Al (III), foi vinculada a possíveis interferências do íon fluoreto, que pode atuar como agente mascarante de outros metais como o Al^{3+} , Ti^{4+} e Be^{2+} (HARRIS, 2005).

Outros agentes mascarantes para ferro III, como o cianeto e a trietanolamina, também foram avaliados (HARRIS, 2005). No entanto, os melhores resultados foram obtidos quando do emprego de íons fluoreto como agente mascarante. Além disso, o cianeto apresenta o inconveniente de formar o ácido cianídrico (HCN), um gás de elevada toxicidade, em pH inferior a 11, o qual é observado neste estudo onde se trabalha com EDTA e $FeCl_3$, ambos compostos de caráter ácido. Neste caso, o ensaio deve ser conduzido em capela.

A sensibilidade do procedimento foi avaliada, empregando como amostra soluções padrão de chumbo. O ensaio com o íons Fe^{3+} foi positivo para soluções contendo no mínimo concentrações de chumbo de 100 mg.L^{-1} .

Considerações Finais

É importante que numa prática experimental o aluno possa ter contato com os possíveis problemas que podem ocorrer num procedimento real. A amostra real nem sempre apresenta o mesmo comportamento de um padrão, ou seja, um ensaio em branco, e seu emprego envolve uma preparação prévia coerente com as variáveis envolvidas no processo, neste caso, a presença de ferro III como interferente.

A complexidade da amostra, caracterizada principalmente pela presença de Fe^{3+} , impede a caracterização direta do chumbo. No entanto, permite explorar mais aprofundadamente temas dentro da Química Analítica Qualitativa, como equilíbrios de complexação e precipitação, normalmente abordados somente de forma teórica.

O emprego da escória como amostra real, também possibilita respostas às questões corriqueiras dos alunos durante as aulas práticas, tais como: Por que estou realizando estas práticas? Onde vou aplicar tudo isso? Estas perguntas, em sua grande maioria estão vinculadas à escassez de experimentos empregando amostras reais, preferencialmente as que representam possíveis situações do cotidiano dos acadêmicos.

O procedimento descrito para a identificação qualitativa de chumbo presente em escória do processo de recuperação de chumbo de baterias automotivas demonstrou-se eficiente, acessível e de fácil execução.

Com a divulgação destes resultados esperamos oportunizar a comunidade, que faz educação por intermédio da química, uma nova opção de técnica experimental em Química Analítica Qualitativa, onde os conceitos teóricos possam ser abordados em sintonia com o cotidiano, contribuindo desta forma como um facilitador do aprendizado.

Agradecimentos

A UFRGS, FAPERGS e CNPq pelo apoio concedido

Referências

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NBR 10004, Resíduos Sólidos – Classificação, 2ª Ed., 31/05/2004.
- BIGÉLLI, E. M. *Utilização de escória de chumbo em massa cerâmica vermelha*. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais e Processos – UFPR, Curitiba, 2005.
- BOCCHI, N., FERRACIN, L. C. e BIAGGIO, S. R., Pilhas e Baterias: funcionamento e Impacto Ambiental. *Química Nova na Escola*, n.11, p. 3-9, 2000.
- CHACÓN-SANHUEZA, A. E. e FONTANETTI, A. R. Novos processos de reciclagem de chumbo. *Revista Matéria*, v. 11, p. 146-154, 2006.
- CHASSOT, A.I., *Alfabetização Científica: Questões e Desafios para a Educação*. Ijuí: Ed Unijuí, 2010.
- CHRISTIAN, Gary D. *Analytical Chemistry: Solutions Manual*. New York: John Wiley & Sons, INC, 1994.
- DE ANGELIS, G., MEDICI, F., MONTEREALI, M. R. and PIETRELLI, L. Reuse of residues arising from lead batteries recycle: a feasibility study. *Waste Management*, n. 22, p. 925-931, 2002.
- DELIZOICOV D. *Ensino de Ciências: fundamentos e métodos*. São Paulo: Cortez, 2002.
- GALIAZZI M. C. *et al. Construção curricular em rede na educação em ciências: uma aposta de pesquisa em sala de aula*. Ijuí: Ed. Unijuí, 2007.
- HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- 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 de Materiais e Processos – UFPR, Curitiba, 2005.
- MACÊDO, J. A. B. *Introdução a Química Ambiental*. Juiz de Fora:CRQ-MG, 2002.
- MALDANER, O. A. *A formação inicial e continuada de professores de química: professor/pesquisador*. Ijuí: Ed Unijuí, 2000.
- MATLOCK, M. M., HOWERTON, B. S. and ATWOOD, D. A., Chemical precipitation of lead from lead battery recycling plant wastewater. *Industrial Engineering Chemical Research*, n. 41, p. 1579-1582, 2002.
- OHLWEILLER, O. A. *Química Analítica Qualitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 1987.
- SANTOS, W.L.P. Educação científica humanística em uma perspectiva freiriana: resgatando a função do ensino de CTS. *Alexandria Revista de Educação em Ciências em Tecnologias*. Florianópolis, v1, n.1, p.109-131, 2008.
- SMANIOTTO, A.; ANTUNES, A.; NASCIMENTO FILHO, I.; VENQUIARUTO, L. D.; OLIVEIRA, D.; MOSSI A.; DI LUCCIO, M.; TREICHEL, H. e DALLAGO, R. M., Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag. *Journal of Hazardous Materials*, v.172, p.1677-1680, 2009.
- VAITSMAN, D. S. e BITTENCOURT, O. A. *Ensaios Químicos Qualitativos*. Rio de Janeiro: Interciência Ltda, 1995.
- VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981.
- VOGEL, A. I. *Análise Química Quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC, 2002.