



Fundação Educacional do Município de Assis  
Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis  
Campus "José Santilli Sobrinho"

---

**Guilherme de Andrade Silva**

**Óxido de Chumbo: Matéria-Prima da Indústria de Bateria  
Chumbo-Ácido**

Assis  
2010

Guilherme de Andrade Silva

Óxido de Chumbo: Matéria-Prima da Indústria de Bateria  
Chumbo-Ácido

Trabalho de conclusão de curso de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Ms. Nilson José dos Santos

Área de Concentração: Química

Assis  
2010

## FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, Guilherme de Andrade

Óxido de Chumbo: Matéria-Prima da Indústria de Bateria Chumbo-Ácido / Guilherme de Andrade Silva. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA -- Assis, 2010.

53p.

Orientador: Pof<sup>o</sup>. Ms. Nilson José dos Santos.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA.

1.Óxidos. 2.Óxido de Chumbo. 3.Bateria Automotiva.

CDD:660  
Biblioteca da FEMA

# Óxido de Chumbo: Matéria-Prima da Indústria de Bateria Chumbo-Ácido

Guilherme de Andrade Silva

Trabalho de Conclusão de Curso  
apresentado ao Instituto Municipal  
de Ensino Superior de Assis, como  
requisito do Curso de Graduação,  
analisado pela seguinte comissão  
examinadora:

Orientador: Prof<sup>o</sup>. Ms. Nilson José dos Santos

Analisador: Prof<sup>a</sup>. Ms. Patrícia Cavani Martins de Mello

Assis  
2010

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a deus e também a toda a minha família que sabe o quanto é importante a conclusão de minha graduação.

## AGRADECIMENTOS

Ao professor, orientador Nilson, meu muitíssimo obrigado pela compreensão e paciência a sua orientação foi fundamental para a conclusão deste trabalho

Aos amigos e colegas de curso de Química de 2009, pois juntos estudamos, lutamos e rimos muito sempre unidos. União que dura até hoje, e espero que seja assim pra sempre. E a todos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

Aos meus pais, aos meus avós, meu irmão e todos os tios, primos e padrinhos que sempre estiveram do meu lado, ajudando e incentivando a minha educação.

## RESUMO

Este trabalho descreve o óxido de chumbo, matéria-prima utilizada na fabricação da bateria chumbo-ácido. No ensino médio o tema óxido faz parte da Química Inorgânica. São definidos como compostos binários de fórmula geral ( $E_xO_y$ ). O óxido de chumbo citado é o litargírio ( $PbO$ ), amplamente utilizado em indústrias de cerâmica como um pigmento. Óxido plúmbico ( $PbO_2$ ) se apresenta na forma de cristais de cor castanha muito insolúveis em água. Este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físico-químicas do óxido de chumbo ( $PbO$ ) e elaborar uma revisão sobre óxido no ensino médio. O óxido estudado teve sua qualidade avaliada pelo teor de chumbo livre, determinação do tamanho das partículas, densidade e absorção ácida. O único valor encontrado fora da especificação foi à densidade. Este resultado provavelmente apresenta erros, pois a metodologia indicava o densímetro SCOTH e por falta deste equipamento foi feito uma adaptação do método. Como os demais resultados estão dentro da especificação conclui-se que o óxido é de boa qualidade.

**Palavras-chave:** Óxidos; Óxido de Chumbo; Bateria Automotiva.

## ABSTRACT

This paper describes the lead oxide, a raw material used in the manufacture of acid-lead battery. In high school the oxide subject is part of Inorganic Chemistry. They are defined as binary complexes of general formula ( $E_xO_y$ ). The mentioned lead oxide is the litharge ( $PbO$ ), largely used in pottery industry as a pigment. The plumbic oxide ( $PbO_2$ ) is presented as brown crystals and they are very insoluble in water. This paper aims to analyze the physical-chemical properties of the lead oxide ( $PbO$ ) and to elaborate a review about oxide in high school. The studied oxide had its quality evaluated by the percentage of free lead, determination of the particles' size, density and acid absorption. The only value founded out of the specification was density. This result probably shows mistakes, once the methodology indicated the SCOTH hydrometer and, because of a lack of this equipment, an adaptation of methodology was made. As the other results are within the specification we conclude that the oxide has a good quality.

**Keywords:** Oxides; Lead Oxide; Car Battery.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Reação da decomposição do Calcário “CaCO <sub>3</sub> ”.....	17
Figura 2	– Formação da cal hidratada “Ca(OH) <sub>2</sub> ”.....	17
Figura 3	– Adição de cal ao solo para reduzir a acidez.....	17
Figura 4	– Formação do gás carbônico “H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ”.....	18
Figura 5	– Extintor de CO <sub>2</sub> .....	18
Figura 6	– Reações da chuva ácida.....	19
Figura 7	– Dióxido de enxofre sendo liberado nas chaminés.....	19
Figura 8	– Óxido de zinco.....	20
Figura 9	– Formação do óxido de zinco (ZnO).....	20
Figura 10	– Óxido de sódio mais água originando o hidróxido de sódio.....	20
Figura 11	– Formação do ácido sulfuroso.....	21
Figura 12	– Reações do óxido de zinco “ZnO”.....	22
Figura 13	– Formação do zincato de sódio “Na <sub>2</sub> ZnO <sub>2</sub> ” e do zincato de cálcio “CaZnO <sub>2</sub> ”.....	22
Figura 14	– Formação dos óxidos duplos.....	22
Figura 15	– Decomposição da água oxigenada.....	23
Figura 16	– Formação do hidróxido de cálcio e do oxigênio.....	23
Figura 17	– Formação do nitrato de lítio e da água oxigenada.....	23
Figura 18	– Formação do sal, água oxigenada e do oxigênio.....	24
Figura 19	– Representação esquemática da estrutura de camadas do α – PbO (DICKENS, 1965).....	26

Figura 20	– Modelo de estrutura de dois planos de $\alpha$ – PbO, representando as distâncias interatômicas $\bar{A}$ e ângulos de ligações (DICKENS, 1965).....	26
Figura 21	– Representação esquemática das distâncias interatômicas e ângulos de ligações para o $\beta$ – PbO (DICKENS, 1965).....	27
Figura 22	– Esquema representativo das estruturas de planos do $\beta$ – PbO (DICKENS, 1965).....	28
Figura 23	– Bola formada dentro do moinho de bola a partir do cilindro de chumbo.....	30
Figura 24	– Óxido produzido no moinho de bola.....	30
Figura 25	– Bola formada dentro do moinho de bola a partir do cilindro de chumbo.....	32
Figura 26	– Chumbo livre obtido a partir do óxido.....	44
Figura 27	– Adição de amostras na proveta.....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	- Comparação entre os processos de Barton e do Moinho de Bolas , para obtenção do PbO (CORINO et al., 1985).....	34
Tabela 2	- Análise comparativa dos dois processos de obtenção e das propriedades do PbO (DIX, 1987).....	35
Tabela 3	- Análise comparativa de chumbo livre.....	45
Tabela 4	- Comparação das densidades obtidas.....	46
Tabela 5	- Porcentagem do material retido.....	47
Tabela 6	- Análise comparativa de absorção ácida.....	48

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>ÓXIDOS NO ENSINO MÉDIO.....</b>	<b>16</b>
2.1	NOMENCLATURA DOS ÓXIDOS.....	16
2.2	CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS.....	17
2.3	CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS.....	20
2.3.1	Óxidos Básicos.....	20
2.3.2	Óxidos Ácidos.....	21
2.3.3	Óxidos Neutros.....	21
2.3.4	Óxidos Anfóteros.....	21
2.3.5	Óxidos Duplos.....	22
2.3.6	Peróxidos.....	23
2.3.7	Superóxidos.....	23
<b>3</b>	<b>ÓXIDOS DE CHUMBO NA INDÚSTRIA DE BATERIA.....</b>	<b>25</b>
3.1	TIPOS DE ÓXIDO DE CHUMBO NA INDÚSTRIA DE BATERIA.....	25
3.1.1	Óxido de Chumbo Tetragonal.....	25
3.1.2	Óxido de Chumbo Ortorrômbico.....	27
3.1.3	Alteração Polifórmica do Óxido de Chumbo.....	28
3.2	PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE CHUMBO.....	29
3.2.1	Método do Moinho de Bolas.....	29
3.2.2	Desenho Esquemático Moinho de bolas.....	32
3.2.3	Método de Barton.....	33
3.3	ANÁLISE QUÍMICA DO ÓXIDO DE CHUMBO.....	33
3.4	INFLUÊNCIAS DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ÓXIDO DE CHUMBO.....	36
3.5	TÉCNICAS PARA ANÁLISE DO ÓXIDO DE CHUMBO.....	37
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
4.1	MATERIAIS.....	40

4.2	REAGENTES.....	41
4.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	41
4.3.1	Determinação de Chumbo Livre.....	41
4.3.2	Determinação da Densidade.....	41
4.3.3	Determinação da Retenção.....	42
4.3.4	Determinação de Absorção Ácida.....	42
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
6	CONCLUSÃO.....	49
	REFERÊNCIAS :.....	50

## 1. INTRODUÇÃO

Óxidos são compostos estudados em química inorgânica. São definidos como compostos binários de fórmula geral ( $E_xO_y$ ), onde o símbolo “E” representa o elemento positivo e tem como elemento sempre o oxigênio (POLITI, 1992).

Os óxidos fazem parte do cotidiano do homem sendo exemplo: o dióxido de carbono ( $CO_2$ ) é o gás dos refrigerantes, bem como responsável pelo efeito estufa. O óxido de cálcio ( $CaO$ ) é comumente denominado de cal ou cal extinta, usado na pintura de cal, na preparação da argamassa usada em alvenaria, na neutralização do efeito ácido no solo. O monóxido de carbono ( $CO$ ) é um gás incolor extremamente tóxico, forma-se na queima incompleta de combustíveis, como gasolina, óleo diesel, querosene e etanol. É lançado na atmosfera pelos escapamentos dos automóveis, ônibus e caminhões (LEMBO, 1999).

Litargírio é o nome normalmente utilizado para designar uma mistura de óxidos de chumbo ( $PbO$ ), pó amarelo ou avermelhado, amplamente utilizado em indústrias de cerâmica como um pigmento e bateria estacionária. O  $PbO$  é produzido pelo contato chumbo derretido com o ar (BOMBARDELLI, 2002).

Óxido plúmbico ( $PbO_2$ ) se apresenta na forma de cristais de cor castanha muito insolúveis em água. Tóxico como todo sal de chumbo. Pode causar incêndio quando em contato com materiais orgânicos. É usado como agente de oxidação em eletrodos, em tecidos, em fósforos de segurança, em explosivos e reagentes analíticos. Também tem usos na fabricação de placas para baterias de automóveis (BOMBARDELLI, 2002).

Tetróxido de trichumbo ( $Pb_3O_4$ ) é um óxido duplo, formado pela mistura ou associação dos dois óxidos de chumbo anteriores. Apresenta-se como um pó vermelho, insolúvel em água e em ácidos. É usado na indústria de vidro e na esmaltação de objetos de cerâmica. Forma uma suspensão oleosa denominada zarcão, que é usado como pigmento anticorrosivo na pintura de peças de aço, antes da pintura definitiva (BOMBARDELLI, 2002).

A célula de bateria carregada consiste de uma série de placas: o eletrodo negativo tem a forma de uma grade de chumbo metálico e a placa positiva é de dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ). O eletrólito para este sistema de bateria é uma solução aquosa de ácido sulfúrico. Durante a aplicação da carga, a placa negativa muda de sulfato de chumbo ( $\text{PbSO}_4$ ) para chumbo esponjoso; enquanto que o eletrodo positivo é oxidado de monóxido de chumbo ( $\text{PbO}$ ) para dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ). A bateria descarrega-se com uma voltagem característica de 2.0 Volts (VIEIRA, 1996).

Este trabalho tem como objetivo analisar as propriedades físico-químicas do óxido de chumbo utilizado para produzir o material ativo das baterias automotivas.

Elaborar uma revisão sobre óxido no ensino médio.

## 2. ÓXIDOS NO ENSINO MÉDIO

Óxidos são as substâncias onde o ânion é sempre o oxigênio e tem como fórmula geral ( $E_xO_y$ ). São conhecidos óxidos de quase todos os elementos, até o gás nobre xenônio sob condições especiais é capaz de formar óxidos. O flúor embora reaja com o oxigênio, não forma óxido, porque o flúor é mais eletronegativo que o oxigênio e neste caso o oxigênio irá se comportar com cátion. ( $OF_2$  e  $O_2F_2$ ). Os óxidos dos elementos não metálicos têm sempre um caráter covalente e este reagirão com água formando ácidos (AICHINGER, 1979).

### 2.1 NOMENCLATURA DOS ÓXIDOS

Nos elementos com número de oxidação (NOX) constante, forma-se o nome dos óxidos usando a palavra óxido, seguida da preposição "de" e do nome do elemento que se combinou com o oxigênio. São exemplos: óxido de magnésio ( $MgO$ ), óxido de sódio ( $Na_2O$ ), óxido de boro ( $B_2O_3$ ), óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ), (AICHINGER, 1979).

Quando um elemento possui dois NOX, utiliza-se os sufixos "oso" ou "ico" empregados no elemento que se combinou com oxigênio, reservando-se o primeiro ao NOX menor e o segundo ao NOX maior. São exemplos: óxido ferroso ( $FeO$ ), óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ), óxido plumboso ( $PbO$ ), óxido plúmbico ( $PbO_2$ ), óxido cuproso ( $Cu_2O$ ), óxido cúprico ( $CuO$ ), (FELTRE, 1988).

Outra forma de nomenclatura de óxido que apresentam dois NOX é pela palavra óxido seguida da preposição "de", do nome do elemento que se combinou com o oxigênio e de algarismo romano indicativo do número de NOX do mesmo. São exemplos: óxido de ferro II ( $FeO$ ), óxido de ferro III ( $Fe_2O_3$ ), óxido de chumbo II ( $PbO$ ), óxido de chumbo IV ( $PbO_2$ ), óxido de cobre I ( $Cu_2O$ ), óxido de cobre II ( $CuO$ ), (FELTRE, 1988).

A nomenclatura também pode ser feita indicando-se o número de átomos de oxigênio presentes no óxido, através dos prefixos indicativos deste número. São exemplos: monóxido de ferro (FeO), trióxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), trióxido de enxofre (SO<sub>3</sub>) (AICHINGER, 1979).

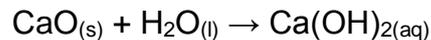
## 2.2 CARACTERÍSTICAS DOS ÓXIDOS

Óxido de Cálcio (CaO): Obtido a partir da decomposição do calcário como mostra a figura 1, é usado na agricultura para diminuir a acidez do solo e também na preparação de argamassa na construção civil (PERUZZO, 1996).



**Figura 1 – Reação da decomposição do Calcário “CaCO<sub>3</sub>”.**

Este óxido é usado para obtenção da cal hidratada Ca(OH)<sub>2</sub> como mostra a figura 2.



**Figura 2 – Formação da cal hidratada “Ca(OH)<sub>2</sub>”.**

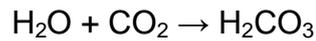
A figura 3 ilustra a utilização da cal para neutralização do pH do solo.



**Figura 3 - Adição de cal ao solo para reduzir a acidez.**  
(In <http://www.profpc.com.br/óxidos.htm>)

A reação da figura 2 também ilustra o que ocorre quando os pedreiros preparam a argamassa usada no assentamento de tijolos.

Dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>): O gás carbônico é encontrado nos refrigerantes e na água mineral gaseificados e nos extintores. Ele reage com a água fazendo com que o meio fique ácido, pois ao reagir com a água produz ácido carbônico apresentado na figura 4:



**Figura 4 – Formação do gás carbônico “H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>”.**

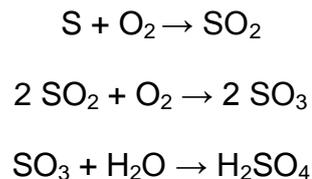
Quando o CO<sub>2</sub> é liberado de um extintor de incêndio, como mostrado na figura 5, ele cobre o fogo, impedindo O<sub>2</sub> de atingir o material combustível. CO<sub>2</sub> resfria-se significativamente à medida que ele sai do extintor. O vapor de água no ar é condensado pelo gás CO<sub>2</sub> frio e forma uma nuvem branca, acompanhando CO<sub>2</sub> incolor. Sua aplicação pode ser efetuada através de sistemas fixos, para aplicações de inundação total e localizadas, ou por meio de extintores portáteis. São exemplos em proteção de áreas ou equipamentos como: impressoras, fornos, laminadores, sala de geradores, transformadores, equipamentos de processos químicos e aplicações marítimas (casa de máquinas, área de carga e depósitos inflamáveis) ([www.gifel.com.br/dioxido.htm](http://www.gifel.com.br/dioxido.htm), Dióxido de carbono).



**Figura 5 – Extintor de CO<sub>2</sub>**

(In [http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab\\_virtual/fogo.html](http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/fogo.html))

Dióxido de Enxofre (SO<sub>2</sub>): É usado para a obtenção de ácido sulfúrico e no branqueamento de óleos alimentícios, entre outras aplicações. É um dos principais poluentes atmosféricos; em dias úmidos, combina-se com o vapor de água da atmosfera e origina a chamada chuva ácida (REIS, 1999). A figura 6 mostra a reação que ocorre entre o SO<sub>2</sub> presente na atmosfera na forma de poluente e água.



**Figura 6 – Reações da chuva ácida.**

A figura 07 ilustra os efluentes gasosos gerados pela produção industrial. O SO<sub>2</sub> é um composto presente na maioria dos processos que queimam combustíveis fósseis.



**Figura 7- Dióxido de enxofre sendo liberado nas chaminés.**  
(In <http://www.gavca.com/phpBB3/viewtopic.php?f=37&t=18479>)

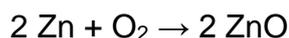
Óxido de Zinco (ZnO): é um composto químico de cor branca como mostra a figura 8. Sua fórmula é ZnO e é pouco solúvel em água, porém muito solúvel em ácidos. É utilizado como inibidor do crescimento de fungos em pinturas e como pomada

antisséptica na medicina (REIS, 1999).



**Figura 8 – Óxido de zinco**  
(In <http://www.icz.org.br/zinco-produtos.php>)

Óxido de zinco é o produto de corrosão inicial do zinco em atmosfera relativamente seca e é formado pela reação entre o zinco e o oxigênio presente na atmosfera, conforme a figura 9 (REIS, 1999):



**Figura 9 – Formação do óxido de zinco (ZnO).**

## 2.3 CLASSIFICAÇÃO DOS ÓXIDOS

Quanto ao comportamento nas reações, os óxidos são classificados como: básicos, ácidos, neutros, anfóteros, duplos, peróxidos e superóxidos (NEHMI, 1995).

### 2.3.1 Óxidos Básicos

São óxidos que reagem com a água, produzindo uma base, como mostra a figura 10, ou reagem com um ácido, produzindo sal e água, geralmente apresenta carga elétrica +1 e +2, ou seja, possuem caráter iônico (NEHMI, 1995). Exemplos:



**Figura 10 – Óxido de sódio mais água originando o hidróxido de sódio.**

### 2.3.2 Óxidos Ácidos

São óxidos que reagem com a água, produzindo um ácido, como mostra a figura 11, ou reagem com uma base, produzindo sal e água, formados por ametais e apresentam caráter covalente (NEHMI, 1995). Exemplos:



**Figura 11 – Formação do ácido sulfuroso.**

### 2.3.3 Óxidos Neutros

São óxidos que não reagem com água, ácidos ou bases, são covalentes, ou seja, sua composição é de ametais (FELTRE, 1988). Exemplos: CO, NO e N<sub>2</sub>O

### 2.3.4 Óxidos Anfóteros

São óxidos sólidos, moleculares, formado por metais e semimetais. Caracterizam-se por poderem reagir tanto com ácidos como com bases, formando sais e água. Assim como têm duplo comportamento, os óxidos anfóteros podem apresentar estrutura iônica ou estrutura molecular, dependendo do seu elemento formador e do seu número de oxidação. Nos óxidos anfóteros, o número de oxidação do elemento ligado ao oxigênio varia entre +2 e +5. Quando o número de oxidação do elemento é baixo, acentua-se o caráter básico do óxido anfótero. Quando o número de oxidação do elemento é alto, predomina o caráter ácido do óxido anfótero (LEE, 1991). Exemplos:

O óxido de zinco, em presença de um ácido ou de um óxido ácido, se comporta como óxido básico, produzindo sal com cátion zinco (Zn<sup>+2</sup>) (NEHMI, 1995).

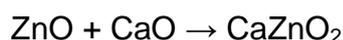
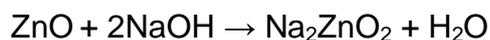
A figura 12 mostra a reação com ácido clorídrico e com gás carbônico:



**Figura 12 – Reações do óxido de zinco “ZnO”.**

Em presença de uma base ou de um óxido básico, o óxido de zinco se comporta como óxido ácido (ou anidrido), produzindo sais com ânion zincato ( $\text{ZnO}_2^{2-}$ ) (NEHMI, 1995).

A figura 13 mostra a reação com soda cáustica e com cal virgem:



**Figura 13 – Formação do zincato de sódio “ $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ” e do zincato de cálcio “ $\text{CaZnO}_2$ ”.**

### 2.3.5 Óxidos Duplos

São os óxidos onde o metal apresenta duas valências diferentes. Correspondem aos minérios onde óxidos do mesmo metal, com valências diferentes, encontram-se misturados e cristalizados numa proporção constante. São óxidos metálicos, iônicos e sólidos nas condições ambientes. Os óxidos duplos podem ser considerados, portanto, mistura de dois óxidos do mesmo elemento químico. Sua nomenclatura leva em conta a presença das duas valências (número de oxidação) (NEHMI, 1995).

Exemplos:

A figura 14 mostra a formação da magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e do zarcão ( $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ):



**Figura 14 – Formação dos óxidos duplos**

### 2.3.6 Peróxidos

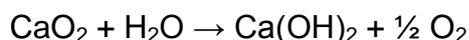
São compostos nos quais os átomos de oxigênio apresentam número de oxidação igual a -1. Formados por metais alcalinos ( $M_2O_2$ ) e alcalino-terrosos ( $MO_2$ ) são compostos iônicos (LEE,1991). Exemplos:

A figura 15 mostra a decomposição do peróxido de hidrogênio, formando como produtos água e oxigênio.



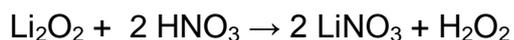
**Figura 15 – Decomposição da água oxigenada.**

Os peróxidos formam bases e água oxigenada, como mostra a figura 16, esta se decompõe imediatamente fornecendo oxigênio (LEE,1991):



**Figura 16 – Formação do hidróxido de cálcio e do oxigênio.**

Tendo características básicas, os peróxidos iônicos como mostram figura 17 reagem com ácidos, fornecendo sais e água oxigenada (LEE, 1991):



**Figura 17 – Formação do nitrato de lítio e da água oxigenada.**

### 2.3.7 Superóxidos

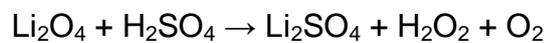
São compostos sólidos iônicos e coloridos, nos quais os átomos de oxigênio apresentam números de oxidação igual a -1/2. Na realidade existem os grupos iônicos  $(O_4)^{2-}$  ligados a metais alcalinos ( $M_2O_4$ ) ou alcalino-terrosos ( $MO_4$ ) (NEHMI, 1995).

Metais alcalinos: superóxido de lítio ( $Li_2O_4$ ), superóxido de sódio ( $Na_2O_4$ ).

Metais alcalino-terrosos: superóxido de magnésio ( $MgO_4$ ), superóxido de cálcio

(CaO<sub>4</sub>) (NEHMI,1995).

Exemplos: reagem com ácidos fornecendo sais, água oxigenada e oxigênio, como mostra a figura 18:



**Figura 18 – Formação do sal, água oxigenada e do oxigênio.**

### 3. ÓXIDOS DE CHUMBO NA INDÚSTRIA DE BATERIA

O óxido de chumbo é um dos componentes utilizados da reação no processo de obtenção da placa empastada da bateria chumbo-ácido. Os óxidos de chumbo são usados nas placas de baterias também denominados acumuladores elétricos, como agente componente na manufatura da borracha, como ingredientes nas tintas e como constituintes de vitrificados, esmaltes e vidros (PAOLIELLO, 2001).

Os métodos para obtenção do PbO, tem como finalidade um melhor aproveitamento pela indústrias de baterias, e redução do custo de produção. Será discutido também, as propriedades e métodos de produção do PbO, análise comparativa das propriedades e também algumas técnicas utilizadas para caracterizar o PbO.

#### 3.1 TIPOS DE ÓXIDO DE CHUMBO NA INDÚSTRIA DE BATERIA

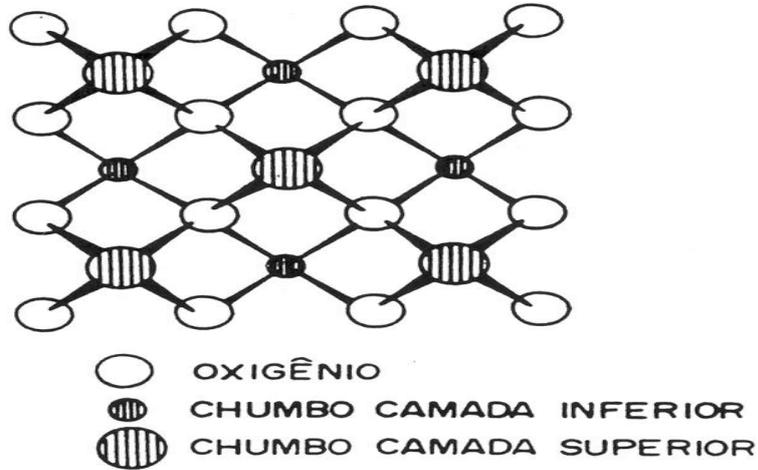
O óxido de chumbo pode ser obtido em duas formas polifórmicas: óxido de chumbo ortorrômbico PbO (ort-PbO) e o óxido de chumbo tetragonal PbO (tet-PbO) (DICKINSON, 1924).

##### 3.1.1 Óxido de Chumbo Tetragonal

Também conhecido como  $\alpha$ -PbO ou litargírio, cor vermelha, estável a baixas temperaturas e pressões razoáveis. A densidade real do  $\alpha$ -PbO é de 9,2 – 9,5 g/cm<sup>3</sup>. Solubilidade é de 0,0017 g a 20°C em 100 mL de água, resistência elétrica específica do material e, especialmente da pressão parcial do oxigênio durante a sua formação na forma de finas camadas. Esta resistência apresenta valores em torno de 10  $\Omega$ .m (BODE, 1977), (THOMPSON, 1967).

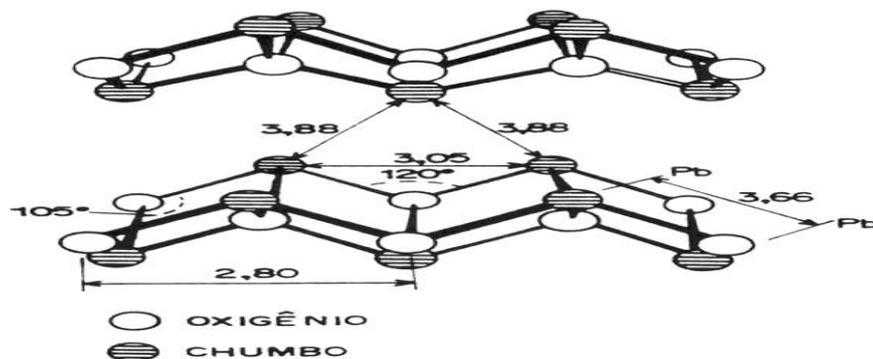
PAULIG em (1941), estudou a estrutura cristalina do  $\alpha$ -PbO, e DICKENS em (1965),

mostrou que o  $\alpha$ -PbO tem uma estrutura de planos bem definidos de  $O^{2-}$  e  $Pb^{+2}$  que são apresentados na figura 19.



**Figura 19 - Representação esquemática da estrutura de camadas do  $\alpha$  - PbO (DICKENS, 1965).**

As ligações entre os planos são devidas às interações Pb-Pb. A orientação de dois planos, as distâncias interatômicas e os ângulos das ligações estão representados na figura 20.



**Figura 20 - Modelo de estrutura de dois planos de  $\alpha$  - PbO, representando as distâncias interatômicas  $\text{Å}$  e ângulos de ligações (DICKENS, 1965) .**

### 3.1.2 Óxido de Chumbo Ortorrômbico

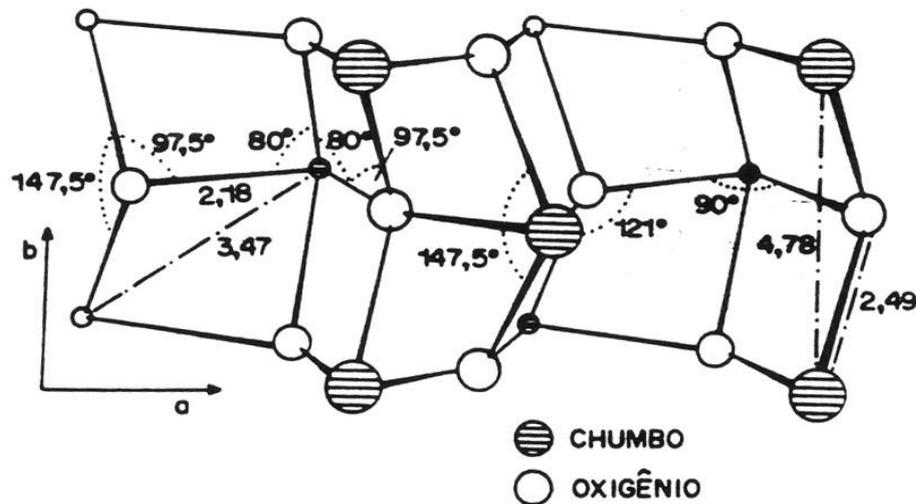
O ort-PbO, também é chamado de  $\beta$ -PbO ou Massicot, é estável a elevadas

temperaturas e baixas pressões, de cor amarelo. Sua densidade real é de 9,5 – 9,9 g/cm<sup>3</sup>. Apresenta uma resistividade elétrica específica de 10<sup>11</sup> Ω.m, solubilidade de 0,0023 g a 20°C em 100 mL de água (THOMPSON, 1967).

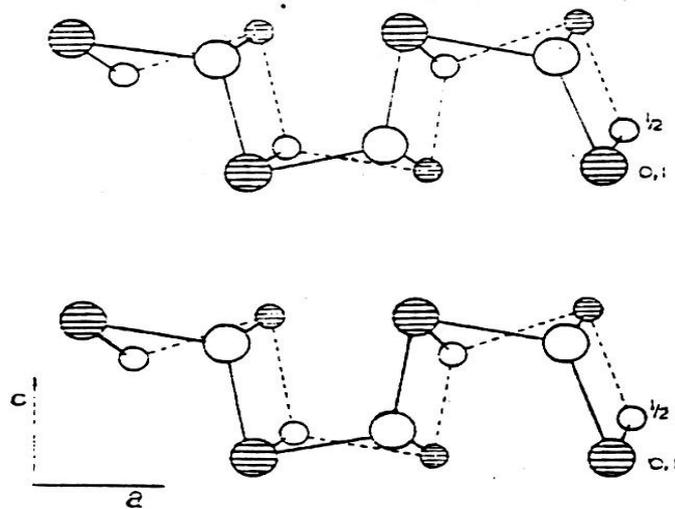
(DICKENS, 1965), mostra que o β-PbO também apresenta uma estrutura de planos, e são constituídos de infinitas cadeias de átomos de chumbo e oxigênio, onde os planos são estabilizados por força de Van der Waals. Na figura 21, estão representadas as distâncias interatômicas e ângulos de ligações para o β-PbO.

As superfícies dos planos representam somente o chumbo nas cadeias de átomos de chumbo e oxigênio. Todos os oxigênios estão na parte interior dos planos e cada oxigênio é rodeado por quatro chumbos, como é representado na figura 22.

Os elétrons do oxigênio são usados na formação das cadeias, e para manter as cadeias juntas em planos. A geometria na estrutura do cristal é satisfeita por duas séries de oxigênio, sp<sup>3</sup> em todas as ligações, ou sp<sup>2</sup> nas ligações nas cadeias.



**Figura 21 - Representação esquemática das distancias interatômicas e ângulos de ligações para o β – PbO (DICKENS,1965).**



**Figura 22 - Esquema representativa das estruturas de planos do  $\beta$  - PbO (DICKENS,1965).**

### 3.1.3 Alteração Polifórmica do Óxido de Chumbo

As duas modificações cristalinas do monóxido de chumbo são bem conhecidas. A transição da forma  $\alpha$ -PbO para  $\beta$ -PbO, ocorre a temperatura de  $(491 \pm 3^\circ\text{C})$  a baixa pressão do oxigênio. A forma  $\beta$ -PbO pode existir a temperatura ambiente, quando é resfriado rapidamente, mas após um período de indução transforma-se em  $\alpha$ -PbO.

O processo de transformação é detectado facilmente pela alteração de cor. Este tipo de transformação é conhecido como anantiotrófica, e é bastante dificultada, com um calor de transformação de 1,35 KJ/mol (BODE, 1977).

(DICKENS, 1965), propuseram um mecanismo para este tipo de transformação. É baseada no princípio do mínimo consumo de energia, que procede pelo mecanismo no qual o vizinho do  $\beta$ -PbO torna-se um  $\alpha$ -PbO.

Há uma transição contínua sem uma grande alteração na ligação iônica. O íon oxigênio é mudado após o íon  $\text{Pb}^{+2}$ , assim o íon mais leve tem normalmente uma amplitude de vibração térmica maior.

O  $\alpha$ -PbO formado deve ser orientado para manter a disposição do íon  $\text{Pb}^{+2}$  durante

a transição. Esta orientação deve seguir as condições: o plano (001) do  $\alpha$ -PbO paralelo ao plano inicial (001) do  $\beta$ -PbO, e o plano (110) do  $\alpha$ -PbO paralelo ao plano 100 do  $\beta$ -PbO. Isto pode ser realizado pela contração (13%) ao longo do plano (001) e pela dilatação (18%) ao longo do plano (010) do  $\beta$ -PbO. Sobre estas condições, o retículo permanece inalterável ao longo do plano (100).

## 3.2 PRODUÇÃO DE ÓXIDO DE CHUMBO

Existem vários métodos para a obtenção do monóxido de chumbo (PbO), os principais métodos utilizados nas indústrias de baterias são: Processo de moinho de bolas (oxidação do chumbo sólido na forma de bolas ou cilindros), e Processo de Barton, o qual utiliza a oxidação do chumbo fundido.

Estima-se que grande parte do custo para produzir as placas de baterias, envolve a obtenção do PbO. Assim é importante analisar os dois métodos de obtenção e fazer análise comparativa entre ambos.

### 3.2.1 Método do Moinho de Bolas

O moinho de bolas, desenvolvido no Japão por Shimadzu em 1924 consiste de um cilindro de aço com rotação no eixo horizontal (BODE, 1977).

O cilindro de aço possui duas aberturas, uma frontal e outra na parte traseira posterior. A abertura frontal é utilizada para alimentar o cilindro. A alimentação é feita com cilindros de chumbo, sendo que os próprios cilindros são os agentes de moagem. Durante o processo pelo atrito o cilindro vai adquirindo a forma de uma esfera de chumbo como mostra figura 23 e onde o chumbo reage com o oxigênio do ar e se transforma em óxido. A abertura na parte traseira posterior é acoplada a um ciclone/filtro.



**Figura 23 – Bola formada dentro do moinho de bolas a partir do cilindro de chumbo.**

O movimento rotatório do cilindro faz com que os pedaços de chumbo colidam entre si, produzindo partículas menores, que são parcialmente oxidadas pelo ar. A oxidação libera calor para o moinho,  $938 \text{ KJ.Kg}^{-1}$  de  $\text{PbO}$  formado. O moinho é operado em uma faixa de temperatura de  $(200\text{-}220^\circ\text{C})$ , e o resfriamento do cilindro é feito com ar ou água, ou ambos, para que este intervalo de temperatura não seja ultrapassado (BODE, 1977).

Pelo corpo do moinho, cilindro de aço, passa um fluxo de ar regulável, que retira do processo o  $\text{PbO}$  com um certo diâmetro máximo. As partículas são arrastadas até o ciclone, onde serão separadas de acordo com um diâmetro mínimo dependendo da velocidade do fluxo de ar no ciclone e suas características.

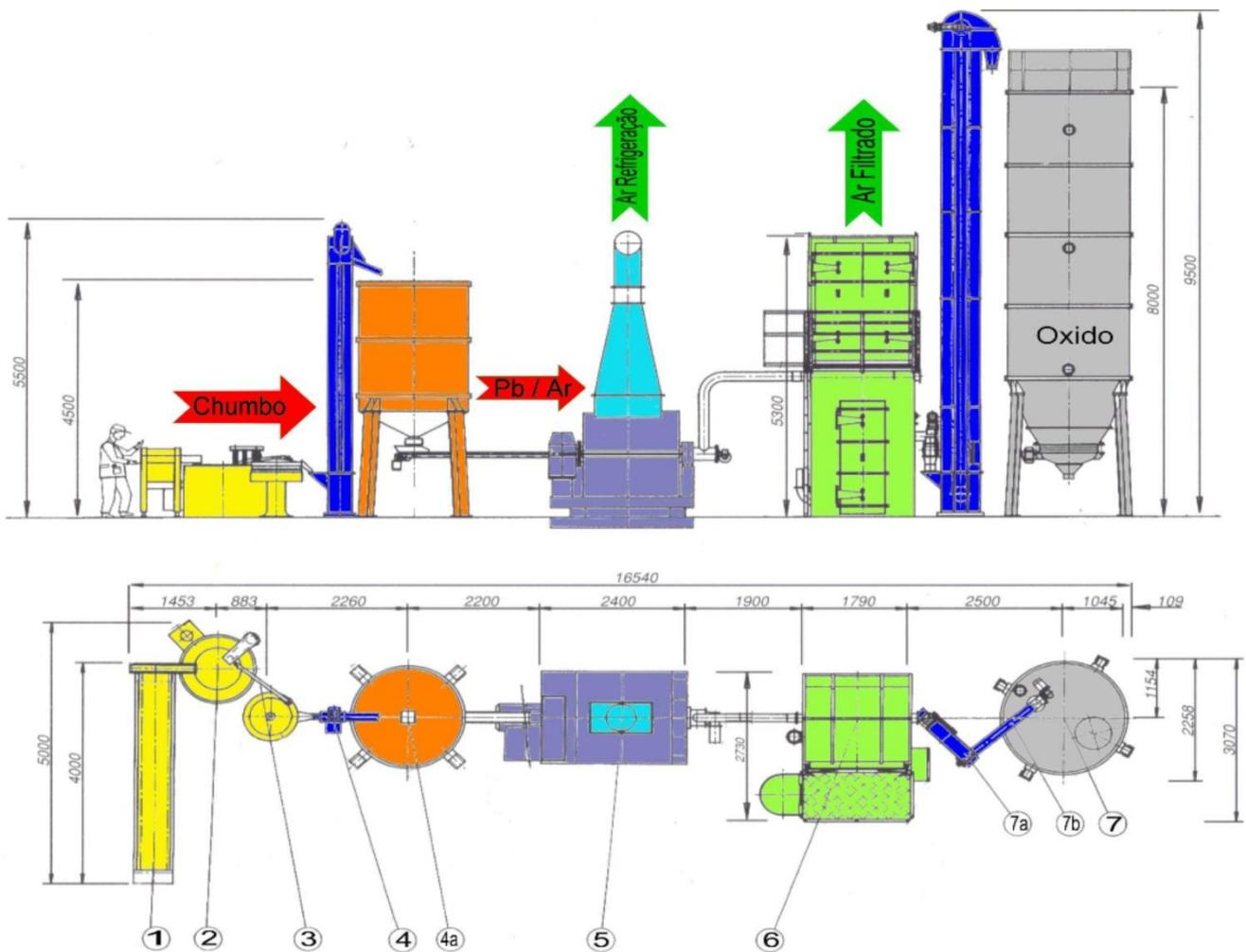
Através deste processo obtêm-se o  $\text{PbO}$  com diâmetro médio das partículas de  $5\mu\text{m}$ , entre 70 – 80% de óxido de chumbo, (figura 24), 20 a 30% de chumbo metálico não oxidado e forma tetragonal, no caso de baterias de arranque.



**Figura 24 – Óxido produzido no moinho de bolas.**

Muitas variáveis existem no processo as quais afetam a velocidade de produção, bem como a qualidade do produto final. O fluxo de ar que passa pelo interior do cilindro/carga/volume no interior do moinho, tamanho dos cilindros de chumbo pode ser variado, não só para delimitar o tamanho das partículas máximas, mas também, para controlar a porcentagem de chumbo remanescente. Para obter uma melhor produção, é necessário controlar a temperatura do moinho, velocidade de rotação e peso de carga constante. A energia requerida para produzir uma tonelada do  $PbO$ , é mantida praticamente constante, quando o moinho é operado em torno de 55 – 90% de sua velocidade crítica relacionada às condições de funcionamento. A figura 25 mostra o processo de produção de óxido de chumbo através do moinho de bolas (DIX, 1987):

### 3.2.2 Desenho Esquemático Moinho de Bolas



**Figura 25 - Processo de produção de óxido de chumbo através do moinho de bolas.**

(1 – Lingote de chumbo refinado; 2 – Forno tipo cadinho; 3 – Cilindro de chumbo – máquina cilindradeira; 4 – Elevador de canecas; 4 a – Silo com calha vibratória; 5 – Moinho de bolas; 6 – Sistema de filtragem; 7 – Silo com válvula rotativa; 7 a – Elevador de canecas; 7 b – Rosca transportadora).

### 3.2.3 Método de Barton

No método de Barton o chumbo é fundido em um cadinho, separado e escoado até um reator, onde é projetado na forma de pequenas gotículas contra um fluxo de ar, que oxida parcialmente o chumbo. Este mesmo ar arrasta as partículas até um classificador onde são separadas. As partículas maiores voltam ao reator, e o restante é levado até um ciclone onde serão separadas no tamanho desejado. As partículas muito pequenas saem do ciclone junto com o fluxo de ar, passando por um filtro, onde são retiradas. O resto com tamanho desejável é transportado até um estoque, para serem utilizadas na preparação da pasta.

Este processo trabalha na faixa de temperatura entre (330 – 400°C), muito próximo da temperatura de transição do  $\alpha$ -PbO, para  $\beta$ -PbO, que é aproximadamente de 488°C, Por isso, o PbO obtido contém uma mistura de tet-PbO e ort-PbO (DIX, 1987), (CORINO, 1985).

Existem duas variáveis importantes de processo associadas com o método de Barton: a temperatura e a adição de água. A temperatura é muito importante, porque determina a proporção na composição das duas estruturas do PbO, e também a velocidade de produção. A forma  $\beta$ -PbO é formada a temperatura acima de 488°C, a alta concentração desta forma no produto final pode tornar o produto indesejável pois pode dar lugar a um sulfato básico de chumbo não conveniente para baterias de arranque. Por isto é importante operar o processo a temperaturas inferiores a 480°C.

No final do processo, a percentagem de PbO é em torno de 70 – 80% em peso, e 20 – 30% de chumbo metálico não oxidado.

## 3.3 ANÁLISE QUÍMICA DO ÓXIDO DE CHUMBO

Os PbO, podem ser obtidos por métodos diferentes, possuem características diferentes, que podem influenciar na produção do material ativo da bateria. Bem como na sua capacidade.

Corino et al., (1985), estudaram as diferenças entre os PbO obtidos pelos dois métodos, como está apresentado na tabela 1.

PARAMETRO	BARTON	MOINHO DE BOLAS
Econômico	Menor custo inicial, mais eficiência	-
Operação	Processo facilmente controlado, alta velocidade de produção por unidade de espaço, alta conversão de chumbo para óxido.	Alta velocidade de produção
Óxido	Partícula de óxido de chumbo mais equidimensional, maior densidade aparente, alto conteúdo de $\beta$ -PbO	Partículas de chumbo mais floculada e finas partículas de óxido, menor e mais reativa, alto conteúdo de Pb.
Pasta	Mistura da pasta e empaste facilitado	Melhor consistência da pasta e baixa densidade
Cura	-	Processo facilitado pela maior área superficial

**Tabela 1 - Comparação entre os processos de Barton e do Moinho de Bolas, para obtenção do PbO (CORINO et al., 1985).**

DIX, (1987). Também estudou as diferenças do PbO e das propriedades dos processos de obtenção, as quais são apresentadas na tabela 2.

Os estudos realizados mostram que o processo de Barton é mais econômico (menor consumo de energia), para produzir 500 – 900 Kg.h<sup>-1</sup> de PbO, o processo requer aproximadamente 60 KW. Para o moinho de bolas, para produzir 900 – 1000 Kg.h<sup>-1</sup> de PbO é requerido 215 KW.

PARAMETRO	BARTON	MOINHO DE BOLAS
Produção ( Kg.h <sup>-1</sup> )	830	650
Potência requerida ( KW )	30	40
Fluxo sw 'GU ( L.h <sup>-1</sup> )	-	200
Fluxo de ar ( m <sup>3</sup> mm <sup>-1</sup> )	0,43	0,28
Gás natural ( BTU.h <sup>-1</sup> )	0,25 x 10	-
Comprimento ( m )	7,5	10,5
Largura ( m )	3,6	5
Altura ( m )	6,3	5,2
Pb total ( % m )	70 – 80	55 – 65
$\alpha$ -PbO ( % $\mu$ )	70 – 100	100
$\beta$ -PbO ( % $\mu$ )	0 – 30	0
Dens. Apar. ( g/cm <sup>3</sup> )	1,2 – 1,8	1,2 – 1,5
Absor. Ácido (mg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /g óxido )	160 – 190	180 – 270
Tamanho partícula máximo ( $\mu$ m )	< 60	< 150
Forma da partícula	Redonda	Achatada

**Tabela 2 - Análise comparativa dos dois processos de obtenção e das propriedades do PbO (DIX, 1987).**

O processo de Barton produz 70 – 80% em peso de PbO, com uma densidade aparente de 1,2 – 1,8 g/cm<sup>3</sup>. As partículas de PbO são redondas, e apresenta diâmetro médio entre 3 a 4 $\mu$ m.

O PbO obtido pelo moinho de bolas, apresenta entre 65 – 75% em peso de PbO o que torna necessário armazená-lo por um período de tempo antes de usá-lo para produzir a pasta. Apresenta uma densidade aparente de 1,2 – 1,5 g/cm<sup>3</sup>. As partículas de PbO são lisas e não uniforme, com diâmetro médio de 5 – 6  $\mu$ m.

Stillman et al., 1984, tem determinado que no processo de Barton, nas condições normais de funcionamento a quantidade de  $\beta$ -PbO é em torno de 15% em peso. Para percentagens muito maiores, o produto torna-se inviável para produzir as placas de baterias de arranque.

ILIEV E PAVLOV (1979), mostraram que para produzir sulfato tetrabásico de chumbo (4 PbO.PbSO<sub>4</sub>) na temperatura de 80°C, quando é usado o  $\alpha$ -PbO, o

primeiro produto a ser formado é o sulfato tribásico de chumbo ( $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), que vai transformando-se com o tempo em  $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ . Quando certa porcentagem de  $\beta$ -PbO é usado, a reação de formação de  $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  processa-se de outra forma. Neste caso existe a formação primeiro do  $\text{PbSO}_4$ , logo do  $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$  e  $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  que transformam-se em  $4 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , quando a proporção de  $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e do  $\alpha$ -PbO for favorável. Esta proporção é favorecida quando se utiliza de 30 – 60% em peso do  $\alpha$ -PbO no início da mistura.

ILIEV e PAVLOV, (1979), mostraram também, que placas positivas produzidas com ort-PbO, apresentam uma menor capacidade de vida cíclica para baterias de arranque. Mostraram também que a velocidade de nucleação e crescimento do  $\text{PbSO}_4$  ocorre mais rapidamente sobre a superfície de  $\beta$ -PbO, que apresenta um maior número de defeitos no retículo cristalino.

No caso de baterias de arranque, para uma temperatura de produção de  $35^\circ\text{C}$ , PAVLOV e PAPAZOV, (1976), mostraram que utilizando o  $\alpha$ -PbO obtém-se um bom rendimento do  $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a temperaturas inferiores que  $40^\circ\text{C}$ .

Muitos trabalhos utilizam o PbO produzido pelo método de Barton, que possui certa quantidade de  $\beta$ -PbO. Não se detecta grandes diferenças na capacidade das baterias assim produzidas. Como conclusão a influência do  $\alpha$ -PbO e  $\beta$ -PbO na produção da pasta da bateria de chumbo-ácido. Acredita-se que o PbO produzido pelo processo de moinho de bolas, apresenta a forma  $\alpha$ -PbO, é mais favorável para produzir baterias de arranque, enquanto o PbO produzido pelo método de Barton, que possui uma mistura da forma de  $\alpha$ -PbO e  $\beta$ -PbO, é mais conveniente na produção de baterias estacionárias.

### 3.4 INFLUÊNCIAS DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO ÓXIDO DE CHUMBO

O tamanho de partículas do óxido de chumbo influencia bastante as características iniciais da placa positiva. Segundo Chang, 1984, um pó finamente dividido propicia maior capacidade inicial, ao qual diminui após os 20 primeiros ciclos. Por outro lado,

um pó com grandes partículas apresenta menor capacidade inicial, sendo que a capacidade aumenta nos 40 ciclos iniciais, passa por um máximo e diminui. Este desempenho pode ser explicado pelo fato de que placas produzidas com grandes partículas de PbO, inicialmente não se encontram completamente formadas como PbO<sub>2</sub> e a formação se completa após um certo número de ciclos carga/descarga.

Além desses efeitos, o pó de partida pode ainda introduzir impurezas na pasta, que poderão influenciar o desempenho futuro da bateria, já que o PbO<sub>2</sub> é um semiconductor degenerado tipo-n e suas propriedades elétricas e eletroquímicas modificam-se pela presença de dopantes na rede do cristal. Alguns dopantes têm efeito positivo sobre as características da bateria, e outros têm efeito negativo (PAVLOV, 1981).

### 3.5 TÉCNICAS PARA ANÁLISE DO ÓXIDO DE CHUMBO

Corino et al., 1985; Stillman et al., 1984; Torre et al., 1985 e Hill, 1983 e 1984, tem usado a difração de raios-X para analisar as formas cristalográficas, o tamanho das partículas e também a composição do PbO. Alguns problemas têm surgido com o uso desta técnica: a sobreposição de alguns picos de difração e a presença de partículas muito pequenas. O chumbo livre presente no PbO, é analisado pelo método do ácido acético (BODE, 1977).

O porosímetro de mercúrio é usado para determinar o volume específico dos poros e também a distribuição do tamanho dos poros no pó.

A área superficial do interior dos poros e da superfície externa do sólido é mais bem determinada pela adsorção física de gases ou vapores.

Os dois tipos de densidades medidas na análise do PbO são: densidade real e aparente. A densidade real é caracterizada somente pelo volume do material e pode ser determinada por medidas picnométricas. Também pode ser calculada pela composição química dos compostos. O cálculo pela composição química é dada pela seguinte eq.(1) (BODE, 1977):

$$\rho = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i V_i} = \frac{n_1 M_1 (\text{Pb}) + n_2 M_2 (\text{PbO}) + \dots}{n_1 V_1 (\text{Pb}) + n_2 V_2 (\text{PbO}) + \dots} \quad (1)$$

onde,  $n_i$  é o número de mols,  $M_i$  o peso molecular e  $V_i$  o volume dos distintos componentes. Este valor corresponde ao sólido livre de poros, por isso excede o valor picnométrico.

A densidade aparente é caracterizada pelas partículas e inclui o volume de ar entre as partículas. Este valor é obtido a partir da eq.(2):

$$\delta_A = \frac{m}{V_A} \quad (2)$$

onde  $V_A = V_s + V_v$

Sendo  $m$  a massa do sólido,  $V_s$  é o volume do sólido e  $V_v$  é o volume de vazios.

No caso da pasta ao final de sua preparação, o sistema é caracterizado pela densidade da pasta ( $\delta_p$ ), resultado do peso do sólido e da água por unidade de volume a  $\delta_p$  é dada a partir da eq.(3):

$$\delta_p = m_s + m_{\text{H}_2\text{O}} / V_s + V_{\text{H}_2\text{O}} \quad (3)$$

As densidades aparentes podem ser medidas por três processos diferentes: (Poured density) vertímetro; (Skaken density) sacudimento; (Tamped density) compactação. Nos três processos, obtêm-se resultados diferentes para densidades aparentes. Em uma série de testes o que reproduz melhor os resultados para o caso de pós é a densidade por sacudimento, por isso é a mais usada nestes casos. Também foi utilizada neste trabalho para calcular as densidades aparentes de pós. A porosidade pode ser calculada a partir da eq.(4) das densidades aparentes ( $\rho_A$ ) e do sólido ( $\rho_S$ )

é dada por:

$$\theta = 1 - \rho A / \rho S \quad (4) \quad \text{onde, } \theta \text{ é a porosidade}$$

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 MATERIAIS: VIDRARIAS E EQUIPAMENTOS

- Balança analítica (Gehaka, BG 1000).
- Agitador magnético/Chapa aquecedora TE – 085 – (Tecnal).
- Bico de bunsen.
- Bécker de 250 mL.
- Espátula.
- Tela de amianto.
- Peneira de 100 mesh (Bertel Ind. Metalúrgica Ltda).
- Proveta de 10 e 100 mL.
- Erlenmeyer de 250 e 500mL.
- Funil de vidro.
- Papel de filtro quantitativo Quanty – (J. Prolab).
- Bureta de 25 mL.
- Suporte universal (J. Prolab).
- Pipeta volumétrica de 25 mL.
- Bastão de vidro.
- Vidro relógio.
- Densímetro.
- Pincel

## 4.2 REAGENTES

- Óxido de chumbo
- Ácido acético 10 %
- Ácido sulfúrico  $d = 1,100 \text{ g/mL}$
- Hidróxido de sódio 1N
- Fenolftaleína 0,1 %
- Água destilada e deionizada.

## 4.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.3.1 Determinação de Chumbo Livre

Tarar um Becker na balança. Pesar 10g de amostra e adicionar aproximadamente 60 mL de ácido acético 10%. Levar ao bico de bunsen e deixar ferver até que o chumbo esteja precipitado no fundo e a solução completamente límpida. Retirar do bico de bunsen; desprezar a solução e lavar bem o precipitado de chumbo para tirar todo o excesso de ácido. Fazer uma bolinha de chumbo, esmagando bem. Secar o excesso de água e fazer a pesagem.

Cálculo

$$\% \text{ Pb Livre} = \text{Peso} \times 10$$

### 4.3.2 Determinação da Densidade

Pesar 50 g do óxido. Colocar o óxido em pequenas porções na peneira e fazer com que as partículas do óxido atravessem a malha com auxílio de um pincel. O óxido

deve ser coletado em uma proveta de 10 mL de capacidade e peso (P) conhecido. Após o preenchimento do volume, acertar a superfície do óxido. Pesquisar a proveta com o óxido (M).

Cálculo

$$d = \frac{M - P}{V} \quad \text{onde: } d = \text{densidade (g/cm}^3\text{)}$$

M = peso da proveta com óxido  
P = peso da proveta  
V = volume da proveta (cm<sup>3</sup>)

#### 4.3.3 Determinação da Retenção

Pesa-se 10g de amostra. Colocar na peneira. Com um pincel, espalha-se o óxido pela superfície com movimentos circulares, fazendo com que o pó passe entre a malha da peneira. Manter estes movimentos até que se perceba que não passa mais pó. Retirar o excesso de óxido, o que não passou na malha e pesar.

Cálculo

$$\text{Retenção} = \frac{B \times 100}{A}$$

Onde: A = Peso inicial do óxido

B = Peso final do óxido

#### 4.3.4 Determinação de Absorção Ácida

Pesar 50g da amostra. Em um erlenmeyer de 500 mL, adicionar 100 mL de ácido sulfúrico densidade 1,100 g/mL com pipeta volumétrica e, em seguida a amostra. Agitar em velocidade constante durante 10 minutos (Agitador circular com 18 rpm+/- 1). Deixar em repouso por 5 minutos. Filtrar com filtro simples. Esfriar a temperatura

ambiente. Retirar uma alíquota de 25 mL, acrescentar 5 gotas de fenolftaleína a 0,1% e titular com solução de hidróxido de sódio 1 N. Titular também, 25 mL de ácido nas mesmas condições, como branco.

Cálculo

$$B - A \times 3,92 = X \text{ mg H}_2\text{SO}_4 \text{ 1,100/ g de óxido}$$

Onde:            A = mL de NaOH gasto na amostra

                  B = mL gasto no branco

                  3,92 = Fator Teórico

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O óxido de chumbo produzido foi o  $PbO$ , formado pelo movimento rotatório do cilindro (moinho de bolas) que fez com que os pedaços de chumbo se atritassem entre si, produzindo partículas menores, que foram parcialmente oxidadas pelo ar. O moinho foi operado na faixa de temperatura de (200 - 220°C), e o resfriamento do moinho feito com água.

O óxido obtido teve sua qualidade avaliada pelo teor de chumbo livre, densidade, tamanho das partículas (retenção) e absorção ácida.

O óxido é uma mistura de moléculas de  $PbO$  e  $Pb$ . Na determinação do teor de chumbo livre o óxido reagiu com solução de ácido acético e as moléculas de  $PbO$  ficaram dissolvidas em solução. O chumbo na forma de  $Pb$  não reage com o ácido acético e fica depositado no fundo do béquer. Quando a solução é descartada o precipitado é lavado e prensado transformando-se em uma bolinha de chumbo, (figura 26), denominado de chumbo livre.



**Figura 26 – Chumbo livre obtido a partir do óxido.**

A tabela 3 mostra os resultados obtidos na determinação do chumbo livre. O teor de chumbo livre especificado na literatura (BODE, 1977) é de 25 a 35%. O valor médio encontrado foi de 28%. Portanto a amostra esta dentro da especificação.

<b>AMOSTRA</b>	<b>ÓXIDO (g)</b>	<b>CHUMBO LIVRE (g)</b>	<b>Pb LIVRE %</b>
1	10,00	2,70	27
2	10,00	2,90	29
MÉDIA	-	2,80	28

**Tabela 3 – Análise comparativa de chumbo livre.**

A densidade é definida como sendo a razão entre a massa e volume de uma substância. Para materiais homogêneos ela é constante. No entanto, para materiais heterogêneos ou porosos a determinação desta propriedade é mais complexa, envolvendo os conceitos de densidade real e densidade aparente. O óxido de chumbo é considerado material homogêneo. Portanto, pode ter sua densidade obtida pela reação massa / volume.

O óxido foi peneirado em malha de 100 mesh e transferido para uma proveta de 10mL. Foi tomado o cuidado de bater a proveta na bancada de forma a compactar o óxido no recipiente. A figura 27 mostra o óxido na proveta.



**Figura 27 - Adição de amostras na proveta.**

A literatura específica (RUSSEL,1994) a densidade é ( $\text{g/Pol}^3$ ) e o valor obtido foi em ( $\text{g/mL}$ ). Portanto, foi necessário converter o resultado obtido usando a informação de que  $1\text{mL}$  é igual a  $0,061\text{Pol}^3$  (In <http://www.convertworld.com/pt/volume/cm3.html>), conforme mostra a tabela 4.

<b>ÓXIDO (g)</b>	<b>Volume da proveta (mL)</b>	<b>DENSIDADE (g/mL)</b>	<b>Volume da proveta (<math>\text{Pol}^3</math>)</b>	<b>DENSIDADE (<math>\text{g/Pol}^3</math>)</b>
20,00	10,00	2,000	0,61	32,78
22,40	10,00	2,240	0,61	36,72
23,68	10,00	2,368	0,61	38,82

**Tabela 4 – Comparação das densidades obtidas.**

A densidade recomenda é de 20 a 30g/Pol<sup>3</sup>. O valor médio encontrado foi de 36,11 g/Pol<sup>3</sup>. A diferença entre o recomendado e o encontrado é justificada provavelmente pela falta de compactação do óxido na proveta. Normalmente este teste é feito em um densímetro específico denominado densímetro SCOTH.

A análise granulométrica determina, em escala macroscópica, a distribuição relativa do tamanho das partículas dos materiais que se apresentam na forma de pó ou em grãos. Existem diferentes métodos para se estudar essa distribuição de tamanho de partículas, dependendo de suas dimensões, sendo que, quanto menor for à partícula, mais complexa é a técnica utilizada.

A determinação granulométrica do óxido foi feita pelo método determinação da retenção. Neste método o óxido é peneirado em malha 100 mesh e calculado a porcentagem de material retido.

A tabela 5 mostra o resultado do óxido retido na peneira.

<b>MATERIAL</b>	<b>UNIDADE</b>
Massa do óxido inicial	10,00 g
Massa do óxido retido	0,18 g
% de óxido retido	1,8 %

**Tabela 5 – Porcentagem do material retido.**

O valor recomendado na especificação de fábrica é teor % de Óxido Retido igual a 2% no máximo

Logo, a escolha do método de peneiramento é de acordo com as propriedades do material e as necessidades do processo, o valor encontrado de 1,8% está dentro da especificação exigida que é de no máximo 2%.

A determinação da absorção ácida é importante na avaliação da qualidade do óxido, pois este será misturado ao ácido sulfúrico durante o processo de produção da pasta que é o material ativo utilizado na produção das baterias.

A tabela 6 mostra os volumes de ácido sulfúrico consumidos na determinação da absorção ácida.

<b>AMOSTRA</b>	<b>VOLUME GASTO (mL)</b>
A = Óxido	50,00
B = Branco	120,00

**Tabela 6 – Análise comparativa de absorção ácida.**

A absorção ácida encontrada foi de 274,4 mg, portanto está dentro da especificação exigida: Absorção ácida maior ou igual a 200 mg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,100 g/mL).

## 6. CONCLUSÃO

A avaliação da qualidade do óxido foi feita com base na determinação de chumbo livre, densidade, retenção e absorção ácida. O único valor encontrado fora foi à densidade. Porém, como o método aqui utilizado, para determinação da densidade, foi adaptado em função da falta do equipamento recomendado. E como todos os outros resultados estão dentro da especificação conclui-se que o óxido é de boa qualidade.

## REFERÊNCIAS

POLITI, ELIE. Química Curso Completo. 2<sup>a</sup>. Ed. São Paulo: Editora Moderna, 1992, 184 p.

LEMBO, ANTÔNIO. Geral e inorgânica. 1<sup>a</sup>. Ed. São Paulo. 1999, 35 p.

BOMBARDELLI, CLOVIS. Apostila de Química Geral e Inorgânica. 1<sup>a</sup>. Ed. São Paulo. 2002, 159 p.

VIEIRA, SEBASTIÃO IVONE. Medicina Básica do Trabalho. Pequena fábrica de Baterias. 2<sup>a</sup>. Ed. Curitiba: Genesis, 1996. V. III. p. 1-10

AICHINGER, ERNESTO CHRISTIANO. Química 1. 1<sup>a</sup>.Ed. São Paulo: EPU, 1979, 115 p.

FELTRE, R. Química Geral, v. 1, 3<sup>a</sup>. Ed. São Paulo: Editora Moderna, 1988, 220 p

PERUZZO, TITO MIRAGAIA. Química na Abordagem do Cotidiano. 1. Ed. São Paulo: Editora Moderna, 1996, p. 136-141

REIS, MARTHA. Química Integral, v. 1, 2<sup>a</sup>. Ed. São Paulo: Editora FTD, 1999, p. 163-167.

NEHMI, VICTOR A. Química Geral e Atomística, v. 1, 5ª. Ed. São Paulo: Editora Ática, 1995, p. 173-180

LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1991, p. 275-276.

GIFEL ENGENHARIA DE INCÊNDIO. Dióxido de carbono. Disponível em:  
<<http://www.gifel.com.br/dioxido.htm>>. Acesso em: 25 de abr. de 2010.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M.; (2001) – Ecotoxicologia do chumbo e seus Compostos. Série cadernos de Referência Ambiental, Vol.3.

BODE, H.; “Lead-acid Batteries”, Trad. De R.J. Brodd e K.V. Koedesch, Nova York, Jonh Wiley & Sons, 1977, 197p.

THOMPSON, A. P.; “Lead CompoundsIn: Kirkothmer Enciclopedia of Chemical Technology”, Ed. A. Standen, 2ª Ed., New York, Jonh Wiley & Sons, 1967, V. 2, g. 266-303.

DICKINSON, R.G; FRIAUF, J.B; “The Cristal Structure of Tetragonal Lead Monoxide”, J.Amer. Chem. Soc.; 46,2457-2463, 1924.

DIX, J. E.; “A Comparison of Barton-Pot and Ball-Mill Processes for Marking Lead Oxide”, J. of Power Sources, 19, 157-161, 1987.

CORINO. G.L.; HILL, R.J.; JESSEL A.M.; RAND, D.A,J. and WONDERLING, J. A. “ A Study of the phase Composition, Crystalliniy Morphology, Porosity and Surface area of Lead Oxides used by Lead/Acid Battery Plates”, J. of Pawer Souces, 16, 141-148, 1985.

ILIEV, v., PAVLOV, D.; "The Influence of PbO Modification on the Kinetics of the 4 PbO.PbSO<sub>4</sub> Lead-Acid Battery Paste Formation", J. of Applied Electrochem., 9, 555-562, 1989.

PAVLOV, D.; PAPAISOV, G.; "Dependence of Properties of the Lead-Acid Battery Positive Plate Paste on the Processes Occurring During its Production", J of Applied Electrochem. 6, 339-345, 1976.

PAVLOV, D.; "Semiconductor Mechanism of the Processes During Electrochemical Oxidation of PbO to PbO<sub>2</sub>", J. Electroanal. Chem., 118, 167-185, 1981.

DICKENS, B. – " **The bonding in red PbO.** " J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1503 – 1507, 1965-a.

CESAR, PAULO. Portal de Estudos em Química. Disponível em:  
<<http://www.profpc.com.br/óxidos.htm>>. Acesso em: 18 de ago. de 2010.

INSTRUÇÕES BÁSICAS DE COMBATE A INCÊNDIO. Disponível em:  
<[http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab\\_virtual/fogo.html](http://www.fiocruz.br/biosseguranca/Bis/lab_virtual/fogo.html)>. Acesso em: 18 de ago. de 2010.

FÓRUM BRIGADEIRO NERO MOURA. As 10 Cidades Mais Poluídas do Mundo. Disponível em:  
<<http://www.gavca.com/phpBB3/viewtopic.php?f=37&t=18479>>. Acesso em: 18 de ago. de 2010.

INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. Óxido de Zinco. Disponível em:  
<<http://www.icz.org.br/zinco-produtos.php>>. Acesso em: 18 de ago. de 2010.

CONVERTER VOLUME. Disponível em:  
<<http://www.convertworld.com/pt/volume/cm3.html>>. Acesso em: 24 de set. de 2010.

RUSSEL, B. JOHN – “ Química Geral ”, Trad. Rev: Téc. Márcia Gne Kezian. 2<sup>a</sup> Ed;  
São Paulo, Editora Makron Books, 1994, pg. 40.