

Metalurgia do chumbo: processos de produção e refino

Luis Gonzaga dos Santos Sobral¹

Débora Monteiro de Oliveira²

Carlos Eduardo Gomes de Souza³

Silvia Cristina Alves França Silva⁴

Paulo Fernando Almeida Braga⁵

Introdução

Esta compilação bibliográfica tem por objetivo descrever os processos de produção primária e secundária de chumbo. Na produção primária o minério de chumbo é processado em dois estágios:

1. A ustulação do sulfeto de chumbo (galena – PbS), com formação do óxido do chumbo correspondente (litargírio – PbO) que é, posteriormente, reduzido a chumbo metálico por reação pirometalúrgica com a adição de coque e
2. Refino do chumbo metálico impuro, também por processo pirometalúrgico.

Tais processos são praticados, convencionalmente, no mesmo local. Na produção secundária de chumbo, o que se caracteriza como um processo de reciclagem, o chumbo é extraído de materiais usados, tais como sucatas e baterias automotivas. O chumbo, nesse caso, pode ser recuperado por fusão ou por refino, dependendo do tipo de sucata que o contém. Após processo de refino, o chumbo é, em seguida, transformado em outros produtos tais como ligas (liga fusível, anodos (Pb-Sn, Pb-Sb, Pb-Ag, Pb-Tl)) e folhas de chumbo.

O minério de chumbo mais importante é a galena (PbS – sulfeto de chumbo), que ocorre, frequentemente, em combinação com o zinco, a pirita (FeS₂) e a prata. A cerusita (carbonato de chumbo – PbCO₃) e a anglesita (sulfato de chumbo – PbSO₄) são outros minerais comercialmente importantes originários da oxidação e intemperismo da galena. A Figura 1 mostra os aspectos físicos dos referidos minerais de chumbo.

O chumbo tem sido utilizado desde a época dos Romanos no Reino Unido. A indústria do chumbo ganhou ímpeto no começo de 1800, quando se utilizou minério local-

1 Doutorado em Hidrometalurgia. Imperial College of Science and Medicine. UK.

2 Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.

3 Graduação em Química Industrial. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ.

4 Doutorado em Engenharia Química. Coordenação dos Programas de Pós Graduação em Engenharias. UFRJ.

5 Mestrado em Engenharia Mineral. Universidade de São Paulo, USP.

mente prospectado em muitas localidades naquele país, tais como Derbyshire e Cornwall. Esses minérios eram, usualmente, fundidos e transformados em barras de chumbo próximo às fontes desses metais e de carvão. O chumbo, assim obtido, era, então, refinado em instalações de pequeno porte.

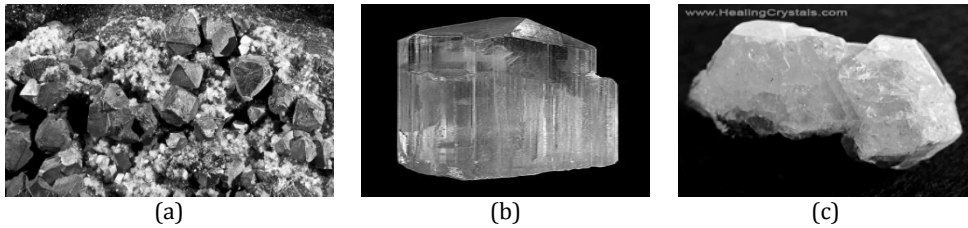


Figura 1 - Aspectos físicos da galena (a), cerusita (b) e anglesita (c).

Esta autossuficiência resultou na especialização regional em tipos de chumbo e produtos químicos desse metal. Londres começou a produzir o chamado chumbo branco (carbonato de chumbo – PbCO_3) para a indústria de tintas e para exportação. Os óxidos de chumbo, o litargírio (PbO), e o chumbo vermelho (Pb_3O_4), foram produzidos na região central da Inglaterra para as indústrias de vidro e cerâmica. Peltre (liga principalmente de estanho, com antimônio, cobre e chumbo) e balas de chumbo foram produzidas a partir de chumbo duro (argentífero) em Bristol. A Figura 2 mostra os aspectos físicos dos óxidos de chumbo.

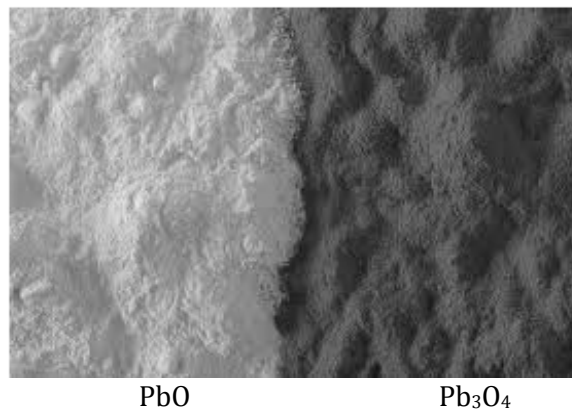


Figura 2 - Aspectos físicos dos óxidos de chumbo.

Em meados do século 19, Newcastle tornou-se uma das principais áreas de produção de chumbo, com a vantagem da importação de minério de chumbo e barras de chumbo impuro da Espanha (já inicialmente fundido neste país). Os produtos manufaturados foram o chumbo branco, o chumbo vermelho, o litargírio, chumbo laminado, tubos e em grãos. Hull, Liverpool e Swansea eram portos que tiveram a vantagem de importar minérios com preços baixos.

No início do século 20, a produtividade de chumbo do Reino Unido conhecia o seu declínio. À medida que o suprimento de minério diminuía e se tornava gradativamente mais caro a sua prospecção, as instalações menores e mais antigas tenderam a parar de funcionar em favor de plantas localizadas em regiões onde as importações eram mais baratas. Nesse momento as principais fontes e produtores de chumbo são os Estados Unidos, Austrália, os estados que eram anteriormente parte da União Soviética, México, Canadá e Peru.

Desde a década de 50, a indústria de chumbo do Reino Unido se envolveu, mais intensamente, com o processamento de fontes secundárias desse elemento. O reuso mais intenso de chumbo é devido à sua resistência a corrosão e a facilidade de sua separação de outros materiais. Somente um segmento primário de produção de chumbo opera no Reino Unido nos dias atuais. Todo o *bullion* de chumbo produzido naquele seguimento é exportado para ser refinado em outra unidade. Existem quatro unidades fundidoras de chumbo no Reino Unido, lidando com materiais contendo chumbo, na produção secundária e existem quatro outras plantas refinando chumbo a partir de sucatas para a produção, principalmente, de lençóis de chumbo. A Figura 3 mostra bobinas de lençol de chumbo.

O chumbo é um metal cinzento, azulado brilhante, não elástico, mole, riscável com unha, deixa traço cinzento no papel, dúctil, maleável, trabalhável a frio, razoável condutor de calor e eletricidade, possui condutividade térmica de $0,83 \text{ cal/cm}^3/\text{cm}/^\circ\text{C}/\text{S}$ a 0°C e $0,81 \text{ cal/cm}^3/\text{cm}/^\circ\text{C}/\text{S}$ a 100°C , coeficiente de expansão térmica linear de $29,10^{-5}$ a 1°C e aumento em volume (de 20°C ao ponto de fusão) de 6,1 %. Peso específico de 11,37, baixo ponto de fusão (327°C), peso atômico 207,2 e ponto de ebulição de 1717°C , emitindo, antes desta temperatura, vapores tóxicos. Apresenta retração linear na solidificação de 1 a 2,5% e alongamento de 31%.



Figura 3 - Bobinas de lençol de chumbo.

As ocorrências minerais de chumbo no vale do rio Ribeira do Iguape, (São Paulo – Paraná), são conhecidas desde o século XVII, mas a exploração de chumbo e prata somente começou no início deste século na Mina de Furnas, inclusive exportando minério para a Espanha, durante a primeira guerra mundial (ROCHA, 1973).

Os primeiros estudos geológicos na mina de Panelas, no Paraná, foram realizados por Moraes Rego em 1935, e a lavra foi iniciada em 1938, por Adriano Seabra Fonseca (ROCHA, 1973).

As ocorrências na região de Macaúbas, na Bahia, são, também, conhecidas desde o século XVII e em 1928, no Compêndio de Minerais do Brasil, Luiz Caetano Ferraz registra a ocorrência de anglesita no município de Macaúbas (ROCHA, 1973).

Em 1954 foi formada a Mineração Boquira para lavar a jazida do município de Macaúbas, posteriormente município de Boquira. Em 1955 começou a produção em Boquira (BA), que se constituiu na maior mina em atividade no país, mesmo sendo uma mina de tamanho médio, de acordo com os padrões internacionais (ROCHA, 1973).

Naquela ocasião, encontrava-se em atividade a mina de Boquira, com reservas para sete anos, explorada pela Mineração Boquira e as minas de Panelas e Rocha, com reservas para quatro anos, exploradas pela PLUMBUM. Essas companhias eram relacionadas à *Societè Minière et Metallurgique de Peñarroya*, que também mantinham minas e metalúrgicas na França, Espanha, Itália, Grécia, Iran e Marrocos.

O chumbo é um dos metais de maior uso industrial. É empregado, principalmente, nos acumuladores de automóveis (baterias chumbo-ácido), como aditivo anti-detonante na gasolina e, em geral, nas construções civis, inclusive tintas. Outro uso importante é na fabricação de munição para armas esportivas e militares, embalagens, impressão e revestimentos de cabos.

Raramente ocorre no seu estado natural, mas sim em combinação com outros elementos, e seus mais importantes minérios são a galena (PbS), cerusita (PbCO₃), anglesita (PbSO₄), piromorfita Pb₃Cl(PO₄)₃, vanadinita [PbCl(VO₄)₂], crocoita (PbCrO₄) e a Wulfenita (PbMoO₄).

O advento do arranque elétrico nas máquinas de combustão interna deu lugar ao grande aumento de consumo, que se expandiu, novamente, com a necessidade de aditivo antidetonante para uso nas máquinas de alta compressão.

O maior aumento na procura de chumbo tem sido para baterias e aditivo antidetonante para gasolina. O uso de sucedâneos de chumbo tem se desenvolvido em muitas aplicações, o que tende a diminuir o ritmo do aumento da procura.

Embora a presença de chumbo na crosta terrestre seja de somente 0,002%, existem jazidas em varias partes do globo, algumas exploradas até com teor de 3% desse metal.

Os principais países mineradores de chumbo são Austrália, os Estados Unidos, o México, o Canadá e o Peru que, junto com a ex-URSS, perfazem mais de 50% da produção mundial. Outros países com mineração de chumbo importante são Iugoslávia, Marrocos, Espanha e Suécia.

Estrutura da indústria

Localização das minas brasileiras

Estado do Paraná

A mina de Panelas situava-se no Município de Adrianópolis, ex-Paranaí, a 14 km da sede, à margem direita do rio Ribeira do Iguape, que aí divide os estados de São Paulo e Paraná. Era uma mina integrada, compreendendo mineração, concentração e metalurgia.

A mina do Rocha, no vale do Ribeirão do Rocha, afluente do rio Ribeira do Iguape, situava-se nos municípios de Adrianópolis e Cerro Azul, distando 42 km da Mina de Panelas, para onde era transportado o minério produzido.

Estado da Bahia

A Mina de Boquira era a principal mina do país, não só quanto às reservas como ao teor do minério. Situava-se na cidade de Boquira, no Estado da Bahia, no vale do rio Paramirim, a 28 Km ao norte de Macaúbas, comarca a que pertence o Município de Boquira, seu ex-distrito. Distam 440 km em linha reta de Salvador, estando praticamente no mesmo paralelo desta Capital.

O acesso, a partir de Salvador, além da via aérea, era feito, naquela época, pela Rodovia Salvador-Brasília (BR-242), que passa a 90 km ao Norte de Boquira. A distância Santo Amaro-Boquira é de 650 km.

a) qualidade do minério

O teor médio em chumbo do minério explorado em Boquira era de 8,88% enquanto que em Panelas o teor médio do minério era de 5% e economicamente aproveitável devido à presença de prata que oscilava em torno de 15 kg por tonelada de chumbo refinado.

Os teores dos minérios das minas de Panelas e Rocha eram menores que 5% em chumbo após rigorosa escolha, tanto no interior como no exterior da mina, contrariamente à Mina de Boquira onde não havia escolha.

As variações dos teores de chumbo e outros elementos nas Minas de Boquira e Panelas, eram:

Boquira								
Pb	Zn	Fe	S	CaO	MgO	CO ₂	Al ₂ O ₃	SiO ₂
9,03%	2,40%	21,10%	5,65%	0,50%	4,40%	2,05%	2,10%	0,37%
Panelas								
Pb	PbO	S*	CaO	Fe	Zn	Ag		
5,0%	0,70%	3,5%	31,4%	4,5%	0,7%	76 g/t		

b) fabricação

As seções, a seguir, descrevem os processos praticados em uma unidade pirometálgica típica de produção, refino e de processamento de fontes secundárias de chumbo. Os estágios principais de processos são: a concentração do minério, em termos de espécies minerais de chumbo, a sinterização, a redução do PbO em chumbo metálico impuro e seu posterior refino.

Produção primária de chumbo

O chumbo era produzido, tradicionalmente, pelo aquecimento da galena em forno Revérbero para a sua oxidação a óxido de chumbo e sulfato de chumbo e, eventualmente, a *bullion* de chumbo. Esse método foi substituído pelo método do alto forno (*blast furnace*) que é utilizado até os dias atuais. Os vários processos utilizados na produção primária de chumbo estão resumidos abaixo na Figura 4.

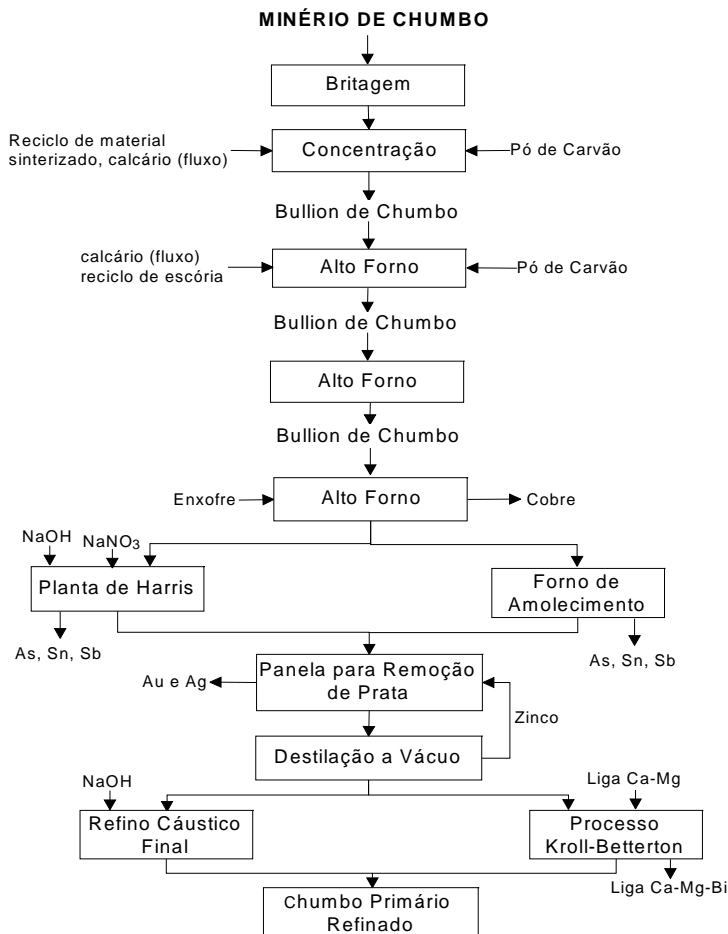


Figura 4 - Processos utilizados na produção primária de chumbo.

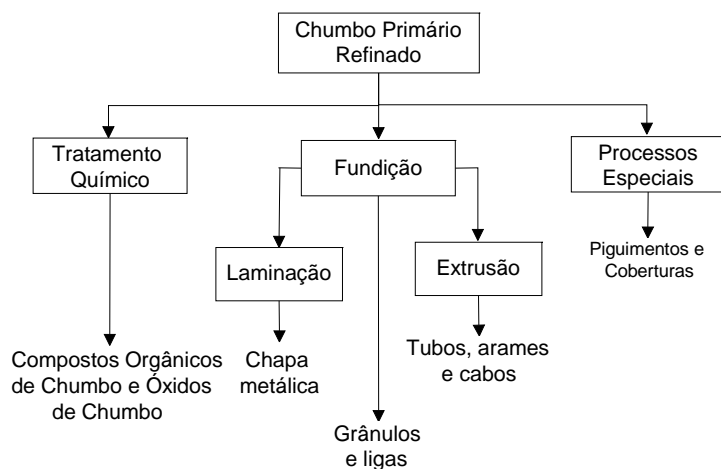


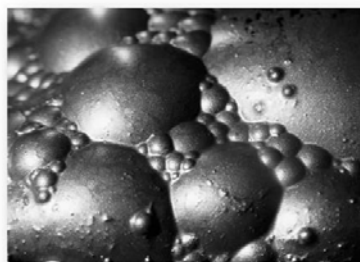
Figura 5 - Utilização de chumbo primário refinado.

Processamento mineral

Antes do processo de oxidação pirometalúrgica, o minério de chumbo, este deve ser processado para se elevar o teor em chumbo. O minério é, inicialmente, britado e moído, até finamente dividido, e, em seguida, concentrado quer por separações mecânica e gravitacional quer por técnicas de flotação. No processo de flotação o minério finamente dividido é suspenso, mecanicamente, em água contendo reagentes específicos quando ocorre a formação de grande volume de espuma. As partículas minerais aderem à espuma que se forma no topo da célula de flotação, sendo os minerais da ganga do minério afundados para a base da célula. A espuma gerada é retirada da célula de flotação e posteriormente secada. As técnicas de flotação podem ser, também, ajustadas para separar distintos metais e não somente a separação do metal de interesse da ganga. A concentração mineral por flotação eleva o teor de chumbo no minério para a faixa de 65 a 80% e, dessa forma, o minério resultante é considerado um concentrado mineral. A Figura 6 mostra uma instalação de flotação com detalhe na formação das bolhas carreadoras do sulfeto de chumbo.



(a)



(b)

Figura 6 - Unidade de flotação (a) com detalhe das bolhas de ar carreadoras do sulfeto de chumbo (PbS)(b).

Sinterização

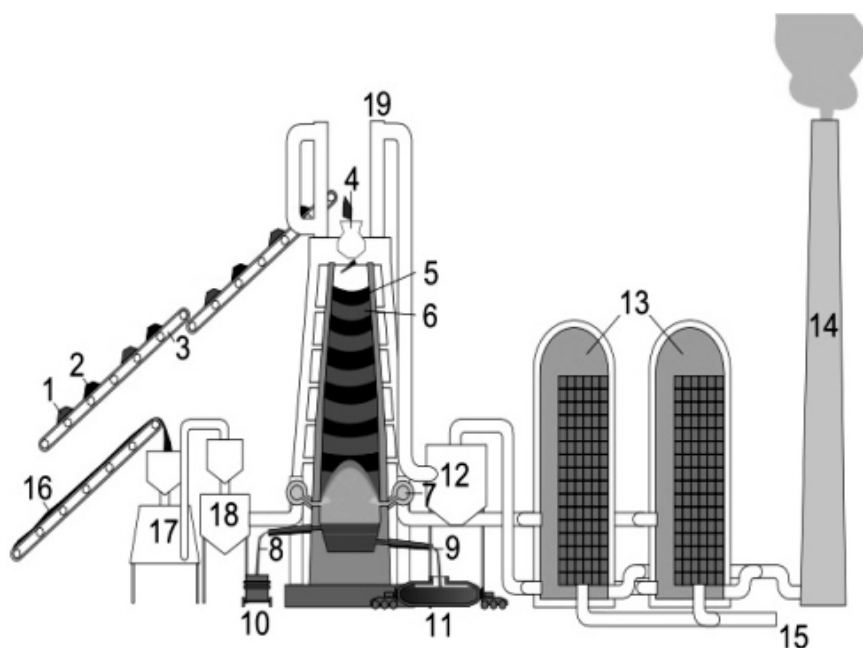
Antes da fusão do concentrado de flotação para a devida redução dos compostos de chumbo em chumbo metálico, esse deve ser ustulado para a remoção de grande parte do enxofre contido (proveniente da galena – PbS) e posterior aglomeração das partículas finas produzidas (litargírio – PbO), pois não podem ser introduzidas no alto forno dessa forma. Esse processo é conhecido como “sinterização”. O processo de ustulação é representado pela equação 1, a seguir.



O concentrado de flotação é misturado com fundentes (*i.e.*: calcário), produtos reciclados (*i.e.*: sinterizado reciclado) e coque em pó. Essa mistura é alimentada, através da máquina de sinterização, no alto forno onde ocorre a ustulação. O material sinterizado reciclado é adicionado ao forno para controlar a temperatura e diluir o teor de sulfeto. O material sinterizado é aglomerado, na forma de agregado (torrão), e classificado em um tamanho próprio para o alto forno. A Figura 7 mostra detalhes de um alto forno para o processamento pirometalúrgico de concentrado de sulfeto de chumbo.

Os rejeitos originários desse processo são, primeiramente, gases e emissão de particulados, que requer um controle rigoroso. A maior parte do enxofre é removido do concentrado nesse estágio do processo e convertido em dióxido de enxofre (SO₂). Nos dias atuais esse gas (SO₂) é, usualmente, convertido em ácido sulfúrico, em uma unidade secundária de sub-produtos que deve estar presente no mesmo local. No passado, o SO₂ era emitido diretamente para a atmosfera.

A utilização, atualmente, de sistemas de coleta de particulados é prática padrão em instalações industriais desse tipo.



1. Minério de chumbo + fluxo, 2. Coque, 3. Elevador, 4. Entrada de alimentação, 5. Camada de coque, 6. Camada de material sinterizado, 7. Soprador de ar quente (em torno de 1200°C), 8. Remoção de escória, 9. Torneira para liberação de chumbo fundido, 10. Reservatório de coleta de escória, 11. Reservatório de coleta de chumbo metálico bruto, 12. Ciclone para coleta de poeira, 13. Forno Cowper para ar quente, 14. Saída de fumação, 15. Alimentação de ar para o forno Cowper (pré-aquecedores de ar), 16. Carvão em pó, 17. Forno de coque, 18. Coque e 19. Gás do alto forno.

Figura 7 - Detalhes do alto forno.

Redução em alto forno

O concentrado ustulado, ou sinterizado, agora já na forma de aglomerado, é carregado no topo do alto forno aquecido, juntamente com o calcário e outros compostos fundentes, e coque de carvão como combustível. Ar pré-aquecido é insuflado na parte inferior do forno para auxiliar no processo de combustão e completar a formação de óxidos metálicos. Os óxidos são reduzidos aos respectivos metais pelo coque e monóxido de carbono presente. As reações que traduzem o processo de redução são listadas abaixo.



O resíduo não-metálico (*i.e.*, sulfetos, silicatos etc.) formam uma escória com os fundentes anteriormente adicionados [SiO_2 , FeO , CaO , Zn , S e pequenas quantidades de As , Sb , Pb (1 a 3%)]. O chumbo metálico produzido, que se apresenta na forma líquida, devido a elevada temperatura interna do forno, é vazado pela parte inferior do forno diretamente em moldes metálicos. O chumbo metálico formado dessa forma é um produto semi-acabado conhecido como "*bullion*". Esse chumbo contém impurezas metálicas tais como prata, ouro, cobre, zinco, antimônio, estanho, arsênio, bismuto e outros contaminantes menores que podem ser totalmente ou parcialmente removidos, por processo de refino, para produzir um chumbo metálico comercial.

A escória produzida nesse processo de fusão é removida no topo da massa metálica fundida e descartada. Os teores de chumbo, antimônio, zinco e outras impurezas metálicas são, ainda, relativamente elevados nessa escória.

Processo de refino

O *bullion* de chumbo necessita ser refinado, posteriormente, para remover as impurezas metálicas. No passado, o chumbo era importado na forma de *bullion* e não na forma de minério.

Em primeiro lugar, o cobre é removido em uma planta de geração de escória. O *bullion* de chumbo é fundido e resfriado à uma temperatura um pouco acima de seu ponto de fusão. O cobre cristaliza e sobrenada na superfície da massa fundida e recolhido como uma escória rica em cobre. Enxofre elementar é adicionado ao *bullion* de chumbo fundido para reduzir o teor de cobre pela formação de sulfeto de cobre que é, também, removido da superfície do chumbo fundido.

Após a remoção do cobre, distintos métodos são utilizados para remover as impurezas metálicas remanescentes no *bullion* de chumbo. Esses métodos podem ser pirometalúrgicos ou eletrolíticos. No processo eletrolítico, o chumbo puro é depositado nos catodos de chumbo e as impurezas metálicas permanecem nos anodos.

Nos processos pirometalúrgicos, a mistura metálica obtida, após remoção do cobre, é sequencialmente aquecida e resfriada em diferentes condições e em diferentes temperaturas. Esses processos oxidam, preferencialmente, ou se não removem as impurezas metálicas do chumbo refinado. Alguns dos principais processos utilizados são mostrados na Figura 7 e descritos a seguir.

Amolecimento

A presença de arsênio, estanho e antimônio tornam o chumbo metálico mais duro; o forno utilizado para a remoção desses metais é, portanto, chamado forno de amolecimento. O *bullion* de chumbo é fundido e agitado com insuflação de ar.

Processo Harris

Nesse processo um fluxo, constituído pela mistura fundida de hidróxido de sódio (NaOH) e nitrato de sódio (NaNO₃), é adicionado ao *bullion* de chumbo fundido. Após total mistura desses materiais, as impurezas metálicas como arsênio, estanho e antimônio são removidas em um fluxo alcalino na forma de arseniato de sódio (Na₃AsO₄), estanato de sódio (Na₂SnO₃) e antimoniato de sódio (Na₃SbO₄) (MATTHIAS, 1929).

Processo Parke (remoção de prata)

Esse processo remove prata e ouro pela adição de zinco metálico no reator de remoção de prata. O ouro e a prata são dissolvidos, preferencialmente, no zinco o qual, sendo mais leve que o chumbo, surge na superfície do banho fundido (*bullion* de chumbo). A temperatura do banho fundido é diminuída e a escória sobrenadante, rica em prata e zinco, se solidifica e removida do forno. Os componentes dessa escória são separados por destilação. O zinco é reciclado ao processo de remoção de prata enquanto a escória rica em prata é refinada, posteriormente, usualmente em forno de copelação. No processo de copelação, o chumbo presente é oxidado a litargírio (PbO) (que é utilizado em outros seguimentos industriais – e a escória rica em prata é contatada com um fluxo de nitato de sódio que reduz ao mínimo os teores de outras impurezas, tais como o cobre, bismuto e ferro. Esse processo conta, de forma vantajosa, com duas propriedades do zinco quando no estado líquido. A primeira é que o zinco é imiscível em chumbo, e a outra é que a prata é 3000 vezes mais solúvel em zinco do que no chumbo. Quando zinco é adicionado ao chumbo líquido, que contém prata como um contaminante, a prata migra, preferencialmente, para o zinco. Visto que o zinco é imiscível no chumbo, ele permanece em uma camada separada e é facilmente removido. A solução prata-zinco é, então, aquecida até que ocorra a total vaporização do zinco, deixando quase prata pura. Se o ouro está presente no chumbo líquido, este pode, também, ser removido e isolado pelo mesmo processo (BRITANNICA ONLINE; LINUS, 1947).

Remoção de zinco

O zinco é removido do *bullion* primário de chumbo utilizando a destilação a vácuo. O vácuo é criado na superfície do *bullion* fundido e os vapores de zinco se condensam nas paredes do recipiente de vácuo. O zinco metálico é coletado e reutilizado no processo de remoção de prata.

Processo Betterton-Kroll

O processo Betterton-Kroll é amplamente utilizado na remoção de bismuto do chumbo, acrescentando uma liga cálcio-magnésio a um banho constituído da mistura fundida de chumbo e bismuto, em uma faixa de temperatura de 380 a 500 °C. Compostos são formados com bismuto que têm pontos de fusão mais elevados e densidades mais baixas do que o chumbo e, assim, podem ser separados como na forma de escórias sólidas. O bismuto pode, então, ser extraído da mistura dos elementos cálcio

e magnésio pelo tratamento com cloro. O método, desenvolvido pela *American Smelting and Refining Co.*, na década de 1930, é às vezes chamado processo Asarco. Esse processo foi desenvolvido por William Justin Kroll em 1922 (BETTERTON; LEBEDEFF, 1937; KROLL, 1925) e melhoras processuais foram desenvolvidas por Jesse Oatman Betterton na década de 30 (BETTERTON; LEBEDEFF, 1940; SAMANS, 1949).

Refino final com soda cáustica

A adição de soda cáustica ao *bullion*, em temperaturas elevadas, conduz à formação de uma escória, constituída de antimoniato de sódio (Na_3SbO_4) e zincato de sódio (Na_2ZnO_2), que é removida do banho metálico fundido.

Os processos supramencionados são combinados, quando necessário, para refinar *bullions* de chumbo. O chumbo metálico puro resultante é moldado em lingotes ou barras para distintos usos comerciais.

As escórias obtidas dos processos de refino são, usualmente, re-fundidas para se obter as impurezas como subprodutos e recuperar o chumbo nelas contido. A escória de cobre é tratada e o cobre removido na forma de mate, que pode ser comercializado para a recuperação desse metal. O antimônio e estanho são, usualmente, recuperados como ligas mais concentradas com chumbo e podem ser utilizadas diretamente na confecção de outras ligas de chumbo, como no caso da liga estanho-chumbo que é utilizada como liga fusível (soldas). Fundentes e outros materiais formadores de escória são usados nesses processos de fusão e, inevitavelmente, alguns metais são retidos nas escórias resultantes. O *bullion* de chumbo recuperado volta ao processo de refino.

Produção secundária de chumbo

As fontes primárias de chumbo secundário são:

Sucata de chumbo (i.e.: sucata de bateria veicular, tubos e chapas de chumbo descartados). A sucata de bateria veicular tem constituído uma proporção substancial de matérias prima na indústria de chumbo em nível mundial. Parte dessa sucata pode ser previamente fundida em lingotes pelos fornecedores.

Escórias de chumbo contendo entre 35 e 90% de chumbo. Essas escórias surgem em diversas formas e são adquiridas como resíduos de outros processos metalúrgicos.

Inólucro de chumbo. O chumbo nessa forma foi usado no passado em cabos telefônicos e de energia protegendo fios de cobre que deve ser removido antes de se recuperar o chumbo.

O preparo da sucata de chumbo pode envolver separação física de materiais antes de processá-la. Esse tipo de preparo prévio se aplica, particularmente, à sucata de bateria automotiva. No passado, muitos locais adquiriam baterias inteiras. Nesse caso a solução sulfúrica era removida dessas baterias exaustas e a carcaça de ebonite

tinha que ser quebrada manualmente. Entretanto, todas as fundidoras modernas possuem sistemas mecânicos de rompimento e separação de materiais, bem como instalações de tratamento dos efluentes ácidos (solução de ácido sulfúrico contendo chumbo solúvel). As baterias modernas possuem estojo em polipropileno, que deve ser removido.

As operações individuais envolvidas no processo de refino de chumbo são, essencialmente, as mesmas usadas na produção primária de chumbo; embora, as empresas tendem a realizar suas próprias adaptações. A extensão da remoção de impurezas metálicas depende da matéria prima em processamento, *i.e.*, sucata de chapas de chumbo necessita somente de refino, ao passo que escória de chumbo necessita de um processo de fusão como etapa que antecede o processo de refino.

A sucata de chumbo é, geralmente, carregada no recipiente de fusão. Durante a fusão uma quantidade considerável de escória é formada (contendo cobre livre, ferro, óxidos, sujeira etc.). Essa escória é removida da superfície do chumbo fundido para posterior processamento pirometalúrgico. O chumbo metálico remanescente é, em seguida, refinado usando processos similares aos usados na produção primária de chumbo. Como exemplo, o cobre é removido como sulfeto, após a adição de enxofre elementar, o estanho e antimônio são removidos, como estanato de sódio e antimoniato de sódio, pela adição de hidróxido de sódio e nitrato de sódio à massa fundida. O chumbo metálico fundido é vazado em lingotes antes de processamento posterior.

As escórias provenientes da fusão e refino de sucatas de chumbo e materiais como sucata de bateria automotiva são fundidas em fornos rotatórios. No passado, alto forno ou forno revérbero foram utilizados. Fundentes como carbonato de sódio (Na_2CO_3), sílica (SiO_2) e escamas de fusão removem as impurezas do chumbo e outros metais formando escória. Na recuperação de chumbo de baterias, o fundente absorve os sulfetos, silicatos e impurezas não-metálicas e é descartado como resíduo. Os metais são re-introduzidos no processo de refino.

Processamento posterior

A fabricação de produtos à base de chumbo refinado pode envolver diversos processos, alguns dos quais são praticados nas instalações de fusão e refino de chumbo. Os processos mais simples são a fundição e moldagem do metal no produto desejado. Essas atividades não envolvem o uso de produtos químicos e são, portanto, relativamente limpos. Outros processos são altamente especializados e podem acontecer em locais separados que adquirem chumbo refinado como matéria prima.

Processos físicos

Esses processos incluem a fusão, a laminação e a extrusão.

A fundição (verter metal fundido em moldes) é o processo mais antigo empregado na indústria. A fundição e transformação em chapas e tubos foram realizadas no início do século 18.

Em meados do século 19, a fundição convencional foi quase que completamente substituída pela laminação. A laminação a frio convencional envolve a fusão do chumbo em grandes blocos retangulares e passados através de um par de rolos para produzir chapas finas.

Os tubos foram, originalmente, produzidos pela fusão em moldes e, então, puxados (extrusão) a frio através de uma série de cunhos. Esse método foi substituído, no final do ano de 1820, pelo uso do pistão hidráulico. A extrusão do chumbo pelo pistão foi adaptada e estendida à produção de arame e cabos.

Processos especiais e tratamentos químicos

Esses processos envolvem a produção de ligas de chumbo e outras formas de chumbo para mercados definidos:

Ligas

As ligas de chumbo são feitas pela adição de outros metais em teores variando entre 0,1 e 70%. O antimônio e estanho são usados, frequentemente, para a proteção anticorrosiva, para melhorar a fluidez quando fundido ou endurecer quando resfriado. O cádmio é, também, um constituinte de ligas facilmente fusíveis e de soldas maleáveis, apesar de não ser usado amplamente. As ligas de chumbo são mais comuns em baterias, soldas, metais de impressão e revestimentos protetores.

Chumbo branco (carbonato de chumbo)

A produção desse produto químico foi comum nos séculos 18, 19 e 20. Vários processos de produção foram usados, tais como o velho processo holandês e os processos Carter, Euston, Sperry e Thompson-Stewart, que usam a mesma reação química básica. O chumbo, quer como sólido ou como pó, era convertido em acetato de chumbo pela reação com ácido acético e o acetato resultante era, então, convertido em carbonato de chumbo por reação com dióxido de carbono (CO₂). O chumbo branco era amplamente utilizado como pigmento na indústria de tintas e em cerâmicas, embora tenha sido substituído em tintas pelo uso de dióxido de titânio (TiO₂).

Litargírio (monóxido de chumbo, PbO) e chumbo vermelho (óxido de chumbo, Pb₃O₄)

O litargírio é formado pela fusão de barras de chumbo em fornos revérbero e de copelação na presença de ar. Alguns processos de produção envolviam a queima do chumbo com formação de fumaça na presença de oxigênio. O litargírio, que tem sido

usado em uma ampla variedade de indústrias, em escamas ou na forma de pó, pode ser conhecido como litargírio de vidreiro (utilizado na fabricação de uma forma de vidro endurecido), litargírio cerâmico (usado como um constituinte vitrificante para cerâmicas e esmaltes), litargírio colorante (usado na fabricação de pigmentos) ou litargírio para fabricantes de borracha (usado como acelerador ou enrijecedor na fabricação de borracha). O chumbo vermelho, que é usado como pigmento, é uma forma de chumbo mais oxidada que a do litargírio. Ele é formado pelo aquecimento do litargírio em pó em temperatura cuidadosamente controlada. O litargírio absorve oxigênio e é convertido em chumbo vermelho.

Resíduos dos processamentos primário e secundário de chumbo

Escória

A escória proveniente da operação do alto forno contém minerais e muitas impurezas metálicas, incluindo de 2 a 4% de chumbo. A escória da pirometalurgia do chumbo tem sido sempre reciclada no processo para propiciar a máxima recuperação das impurezas metálicas que permanecem após processo de fusão. Em alguns casos, a escória é volatilizada, posteriormente, em um forno para coletar algo de zinco recuperável. Da mesma forma, os processos de refino produzem pequenas quantidades de escória metálica e rejeito sólido. Caso essas substâncias não fossem recicladas em um forno de fusão elas teriam sido dispostas ou em outro local ou no mesmo local onde foram produzidas (em caso de disponibilidade de espaço). Nesse momento, existem controles estritos para a disposição desses materiais se não forem reciclados.

Dejetos

Os dejetos provenientes dos processos de refino contém chumbo, cobre, arsênio, antimônio, prata e bismuto. Os teores desses metais vai depender das suas quantidades originalmente presentes na matéria prima. A recuperação desses metais dos dejetos vai ocorrer caso seja rentável.

Poeiras e fumaças

Nos processos de sinterização, fusão e refino, fumaça e poeiras contendo metais podem ser emitidas durante o processamento e durante as operações de carga e descarga dos fornos. Essas poeiras podem conter de 10 a 20% de chumbo bem como uma ampla faixa de metais e metaloides, especialmente cobre, zinco, arsênio, antimônio, estanho, cádmio, prata, ouro e bismuto. As unidades fabris são, normalmente, projetadas para operarem com sistemas de captação de emanações e as poeiras são usualmente extraídas em ciclones e filtros. A poeira retida nesses sistemas é re-fundida ou, como no passado, disposta no próprio local da produção de chumbo. As poeiras ricas em metal estão, comumente, presentes nos fornos, nos dutos e por toda a unidade operacional. No passado, o chão dessas unidades fabris

não eram pavimentadas e a contaminação direta do solo ocorria como resultado do contato com fumaças, respingos de escórias e minério.

Águas residuais

Águas residuais podem surgir de diversas fontes, incluindo plantas para reciclagem de baterias automotivas, como também das operações de lavagem e vazamentos.

Os gases emanados nas plantas de produção pirometalúrgica de chumbo são, as vezes, lavados produzindo efluente líquido contendo metais pesados. Esses efluentes necessitam, portanto, serem tratados para neutralização e precipitação desses metais (na forma de lama) antes do descarte. Essa lama é, então, disposta em aterros apropriados, possivelmente existente no próprio perímetro industrial, ou ser posteriormente refundida.

Opções tecnológicas para o tratamento dos resíduos de chumbo em Santo Amaro

Durante o processo produtivo de chumbo praticado em Santo Amaro gerava-se uma escória que era disposta no meio ambiente sujeita a intempéries com possibilidade de liberação de metais pesados, tais como chumbo, arsênio, cádmio, bismuto etc., quer por processos químicos oxidativos ou por processos biológicos naturais. Além dessa escória, durante a produção pirometalúrgica do chumbo, material particulado, constituído por PbO (litargírio), Pb₃O₄ (óxido salino de chumbo), PbSO₄ (sulfato de chumbo), era emitido pela chaminé e se depositava nas cercanias da fábrica sem mencionar o anidrido sulfuroso (SO₂) emitido continuamente que em contato com umidade e chuvas gerava chuva ácida responsável por disponibilizar metais, em suas formas solúveis, ao meio ambiente.

Diante desse cenário de agressão ambiental, vislumbram-se rotas de tratamento desses materiais, escória e particulado, quer conjuntamente, pela fusão desses materiais com agregação de fontes secundárias de chumbo (*i.e.*: baterias automotivas exaustas, tubos de chumbo, laminados de chumbo etc.), ou em separado pelo processamento da escória em moinho de barras, seguido de um peneiramento em uma série de peneiras a ser definida, posteriormente, para a retenção de lâminas de chumbo, resultado da laminação de gotículas de chumbo encapsuladas na matriz da escória. O material fino, resultado dessa operação de moagem, deverá ser submetido, posteriormente, a um processo de flotação, cuja faixa granulométrica carreadora de partículas minúsculas de chumbo será definida quando da realização dos testes de flotação. Essa rota, como pode ser depreendido, não contempla o processamento do material particulado supramencionado que será realizado por um processo de fusão com adição de um agente redutor (coque) e agentes químicos de escorificação para a transformação desses compostos de chumbo em chumbo metálico.

O fluxograma da Figura 8 mostra as operações e processos unitários necessários para a transformação dos compostos de chumbo em chumbo metálico, que se juntará ao chumbo metálico contido na escória (gotículas de chumbo), chumbo esse que será carregado para a base de um alto forno com o auxílio da adição de agentes químicos de escorificação (fluxo), bem como das fontes secundárias de chumbo (baterias automotivas, tubos de chumbo, lâminas de chumbo etc.).

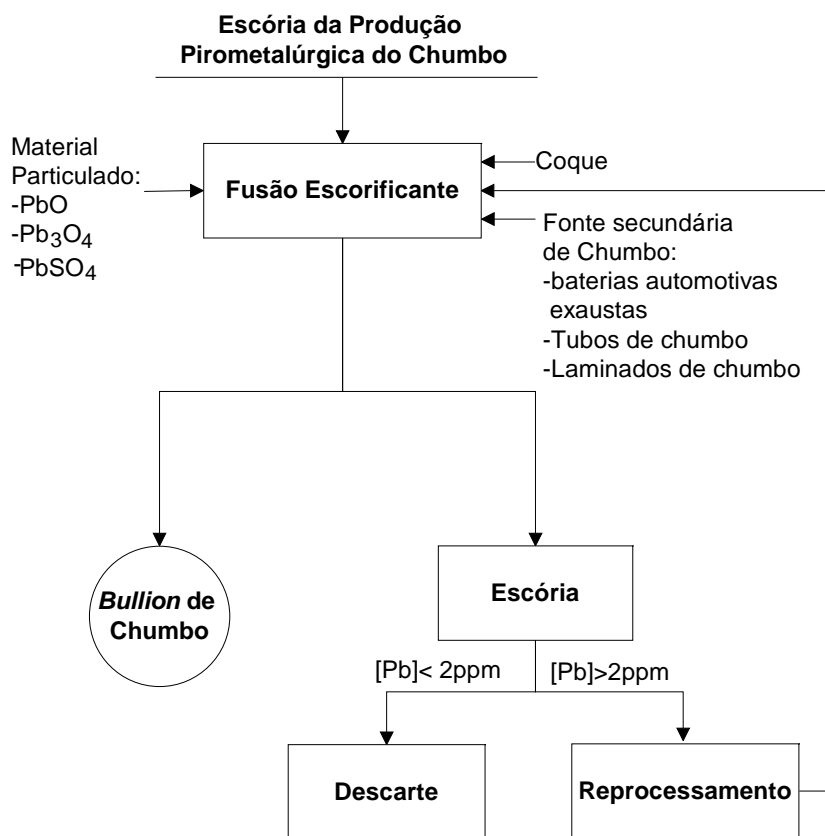


Figura 8 - Operações e processos unitários necessários para a transformação dos compostos de chumbo em chumbo metálico.

A ideia de se agregar fontes secundárias de chumbo à mistura escória-compostos de chumbo tem dois objetivos. Um desses objetivos visa aumentar a quantidade de chumbo metálico à mistura a ser fundida para facilitar a coalescência das micro gotículas de chumbo encapsuladas na matriz da escória. O outro objetivo é justificar um investimento em infraestrutura para a construção de uma fundidora para o processamento pirometalúrgico do passivo ambiental existente em Santo Amaro, a ser realizado em local a ser definido posteriormente, de preferência, segundo a opinião pública local, fora da cidade de Santo Amaro. No caso da utilização de baterias automotivas, essas se constituem como uma fonte constante de chumbo visto que as mesmas

duram, em funcionamento, de 1 a 3 anos e o grande crescimento do mercado de baterias no século XX foi decorrente do crescimento da indústria automobilística, na qual as baterias são aplicadas para a partida, iluminação e ignição (baterias SLI – *starting, lighting and ignition*) dos veículos. Estima-se que esse mercado consome entre 70 a 75% da produção mundial de chumbo (JOST, 2001). A maior parcela do chumbo atualmente consumido no mundo destina-se à fabricação de acumuladores elétricos para diferentes fins. As baterias chumbo-ácido são universalmente utilizadas como fonte de energia em veículos automotores, em sistemas de fornecimento de energia elétrica e em produtos de consumo em geral. Quando essas baterias chegam ao final de sua vida útil devem ser coletadas e enviadas para unidades de recuperação e reciclagem. Esta providência garante que seus componentes perigosos (metais e ácido) fiquem afastados de aterros e de incineradores de lixo urbano e que o material recuperado possa ser utilizado na produção de novos bens de consumo. Todos os constituintes de uma bateria chumbo-ácido apresentam potencial para reciclagem. Uma bateria que tenha sido imprópriamente disposta, ou seja, não reciclada, representa uma importante perda de recursos econômicos, ambientais e energéticos e a imposição de um risco desnecessário ao meio ambiente e seus ocupantes. As baterias automotivas, estacionárias e tracionárias, contêm chumbo na massa positiva, massa negativa, nas grelhas e conexões e ainda na solução eletrolítica de ácido sulfúrico; portanto, nas instalações, durante o uso das mesmas, no transporte, manutenção, armazenamento temporário e na disposição final, cuidados devem ser tomados para que não ocorra vazamento de chumbo e ácido sulfúrico que exponha os usuários e contamine o solo, ar e água. Se após o seu esgotamento energético essas baterias não forem segregadas e seu conteúdo reciclado, causarão ameaça ambiental significativa.

Não há um substituto economicamente interessante para o chumbo nas baterias automotivas chumbo-ácido. A produção total mundial, de acordo com o dado mais recente de 2006, foi de 8,6 milhões de toneladas. Estima-se que 60% das toneladas desse metal produzidas provêm da produção secundária, ou seja, devido à reciclagem propriamente dita e o restante de minas. A reciclagem formalizada das baterias de chumbo-ácido é a alternativa que se mostra mais adequada para compatibilizar interesse de economia e proteção ao meio ambiente.

O fluxograma da Figura 9, a seguir, mostra as operações unitárias utilizadas, convencionalmente, no processamento das baterias automotivas exaustas. A fração pesada desse processamento se constitui como a fase metálica a ser adicionada à mistura escória-compostos de chumbo, que comporão a carga a ser alimentada no alto forno para a produção do *bullion* de chumbo. Esse chumbo bruto produzido carece de uma etapa de refino para livrá-lo de impurezas metálicas caso se pretenda utilizá-lo para fins mais nobres.

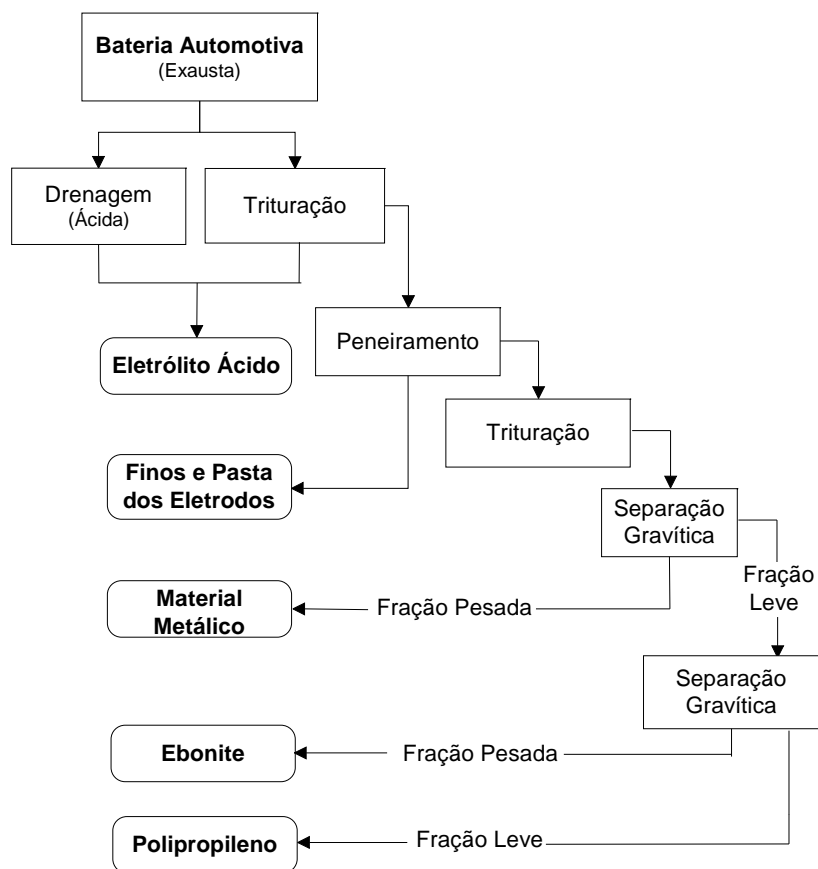


Figura 9 - Operações unitárias no processamento inicial de baterias automotivas exaustas.

Por outro lado, o fluxograma da figura 10 mostra as operações e processos unitários utilizados no processamento dos componentes e resíduos das baterias exaustas.

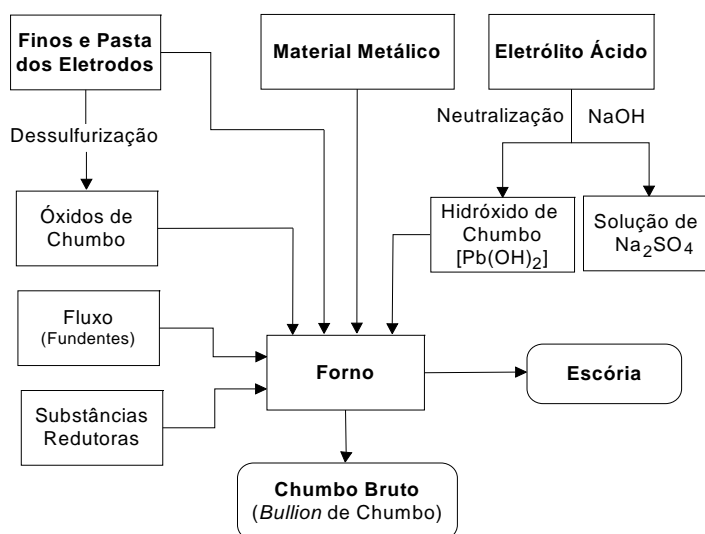


Figura 10 - Operações e processos unitários utilizados no tratamento dos resíduos sólidos e solução sulfúrica.

Caso seja do interesse o processamento em separado da escória existente em Santo Amaro, um processamento físico inicial pode ser utilizado. Essa etapa consiste na moagem dessa escória, em moinho de barras, para propiciar a laminação das gotículas de chumbo encapsuladas naquela matriz. O resultado dessa operação de moagem é um material particulado, contendo lâminas de chumbo, que deve ser, em seguida, peneirado para a retenção desse material metálico, em forma de lâminas, posteriormente, fundido. Os finos dessa operação de moagem, contendo, possivelmente, partículas metálicas muito finas, devem ser submetidos ao processo de flotação, com a utilização de reagentes específicos, a serem definidos posteriormente, e a fase metálica resultante deverá se juntar àquela fase metálica anterior retida na série de peneiras utilizadas. O fluxograma da Figura 11 mostra as operações e processos unitários que deverão ser utilizados no processamento da escória da produção pirometalúrgica de chumbo.

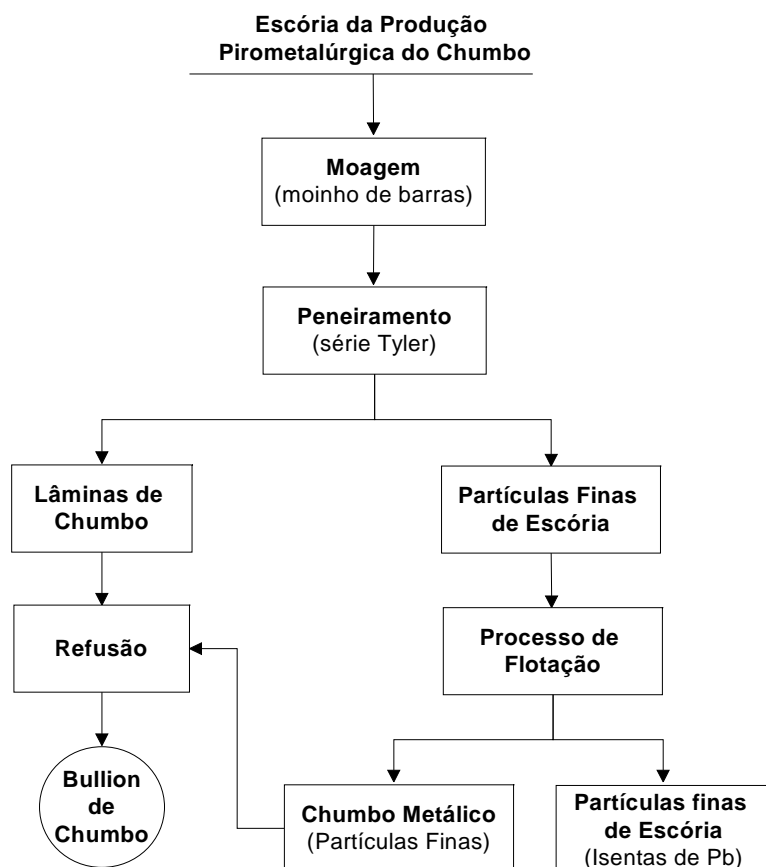


Figura 11 - Operações e processos unitários que deverão ser utilizados no processamento da escória da produção pirometalúrgica de chumbo.

Contaminação

A contaminação de uma área industrial dependerá, em muito, da história pregressa dessa área e da diversidade de materiais nela produzidos. Os contaminantes em potencial estão listados abaixo e as informações referentes à toxicidade dos metais presentes nos resíduos podem ser acessadas na literatura (SAMANS, 1949). É muito pouco provável que qualquer uma dessas áreas contenha todos esses contaminantes citados. É recomendado que uma investigação criteriosa desses locais sejam conduzidas para se determinar a natureza exata da contaminação associada a uma determinada área.

Os compostos químicos e outros materiais listados na Tabela 1, abaixo, refletem, geralmente, aqueles associados com esse seguimento industrial e têm potencial para contaminar o solo. Essa lista não é exaustiva, nem significa que todos esses produtos químicos possam estar presentes nem ter causado contaminação.

Tabela 1- Compostos químicos e outros materiais considerados como potenciais contaminantes na metalurgia do chumbo.

Metais, metaloides e ligas metálicas	Pb, As, Sn, Sb, Cd, Cr, Bi, Mg, Mn, Cu, Zn, Ag e Fe
Compostos Inorgânicos	Sulfetos, sulfatos, cloretos, Carbonatos (<i>ie.</i> , $PbCO_3$, Na_2CO_3), óxidos (<i>ie.</i> , PbO , Pb_3O_4), sais de sódio (<i>ie.</i> , $NaNO_3$, Na_3AsO_4 , Na_2SnO_3 , Na_3SbO_4 e Na_2ZnO_2)
Ácidos	H_2SO_4
Álcalis	$NaOH$
Produtos de carvão	Coque
Óleos	Óleo combustível, incluindo diesel e óleos lubrificantes

Aspectos Ambientais e da contaminação por chumbo em Santo Amaro

Quando das transformações pirometalúrgicas do chumbo metálico e seus compostos, cuidados devem ser tomados visando livrar o operador, dos fornos de fusão, dos vapores de chumbo metálico que causam danos irreversíveis ao sistema respiratório, com possibilidade de transformações químicas orgânicas gerando compostos orgânicos contendo chumbo (organo-metálicos) com acesso direto à corrente sanguínea.

Toxicocinética do chumbo

Absorção

O processo de absorção do chumbo, proveniente de fontes ambientais, depende da quantidade do metal nas vias de introdução e de seu estado físico e químico. A absorção é também influenciada por características relacionadas ao hospedeiro, como idade, estado fisiológico, condição nutricional e, possivelmente, fatores genéticos.

Absorção pulmonar

A passagem do chumbo, presente na atmosfera, para o sangue envolve duas etapas: a deposição das partículas de chumbo no trato respiratório e remoção/absorção do metal do trato respiratório para a circulação. As partículas são depositadas, principalmente, nos sacos alveolares do pulmão. Fumos e vapores gerados em operações, nas quais os metais são cortados ou aquecidos, caso típico das unidades pirometalúrgicas de chumbo, a exemplo da operada em Santo Amaro, são de tamanho muito pequeno e, portanto, podem ser absorvidos. A absorção depois da deposição varia conforme a solubilidade dos compostos de chumbo e da toxicidade inerente para os macrófagos e cílios do pulmão (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

No homem, a deposição respiratória do chumbo da atmosfera está na faixa de 30 a 50% e varia com o tamanho da partícula e taxa de ventilação. Taxas elevadas de de-

posição podem ocorrer com partículas maiores; entretanto, essa deposição acontece no trato respiratório superior, podendo, eventualmente, haver deslocamento de partículas para o trato gastrointestinal (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

A via respiratória constitui a principal via de absorção do chumbo na exposição ocupacional. Cerca de 20 a 40% do metal que entram no trato respiratório permanecem no organismo, e a maior parte é removida para o trato gastrointestinal através dos movimentos ciliares. A quantidade que permanece nos pulmões é rapidamente absorvida, independente da forma química do metal (JOST, 2001).

Absorção oral

A extensão e a taxa de absorção gastrointestinal são influenciadas por fatores relacionados à dieta, ao estado nutricional e à forma química do metal. Por exemplo, o chumbo ingerido durante períodos de jejum é absorvido numa extensão muito maior do que o ingerido com alimentos (AZEVEDO; CHASIN, 2003). No caso de adultos e crianças mais velhas sem exposição ocupacional, o chumbo absorvido pelo trato gastrointestinal é proveniente da ingestão do metal em alimentos, bebidas e solo ou poeira.

Absorção cutânea

A taxa de absorção dérmica dos compostos de chumbo inorgânicos é bastante reduzida, sendo esta via muito menos significativa do que a oral e a respiratória. Com relação aos compostos tetra-alkilados de chumbo, estudos em animais de experimentação indicaram que são extensivas e rapidamente absorvidas pela pele de coelhos e ratos (ASTDR, 1999).

Conclusões

Diante do exposto, e considerando os aspectos operacionais quando da operação da planta pirometalúrgica de produção de chumbo em Santo Amaro, podemos concluir que:

Pouca importância foi dada às emissões produzidas durante aquele processo produtivo, em especial aos danos que tais emissões causariam aos operadores daquela unidade pirometalúrgica, num primeiro momento, e, por extensão, aos moradores que ali viviam e que permanecem penalizados pela persistência dos compostos de chumbo depositados por décadas;

Não houve, por parte dos dirigentes técnicos, a preocupação de informar aos operadores, de forma palatável, as propriedades físicas e químicas dos compostos de chumbo, aos quais estavam constantemente expostos, e de prover os equipamentos de proteção individual que, certamente, os livrariam, localmente, de tais exposições que tanto os debilitaram de forma continuada, por tanto tempo. Essa exposição se estendeu aos moradores circunvizinhos quer pelo material particulado expelido pela

chaminé da fábrica e, ainda, pelo transporte dinâmico dos operadores em retornando aos seus lares com as vestimentas de trabalho;

Com a operação interrompida há muitos anos, ficou um legado de enfermidades causadas pelos metais pesados dispostos, de alta periculosidade, a exemplo do chumbo, cádmio, arsênio, bismuto etc., que devem, sem sombra de dúvidas, ser extraídos daquela localidade e devolver, com a maior brevidade possível, aos moradores de Santo Amaro o direito de um meio ambiente sadio para seus filhos;

Foram acenadas as alternativas tecnológicas para tal descontaminação, sendo a implantação dessas rotas processuais uma decisão que deverá ser tomada, num futuro bem próximo, e em lugar apropriado com a devida infraestrutura operacional. Certamente, será necessário congregiar uma mão de obra qualificada e informada, antecipadamente, dos riscos de se lidar com esse tipo de matéria prima e rotas processuais, pois não podemos, mais uma vez, incorrer nos mesmos erros do passado.

Referências bibliográficas

ATSDR. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. *Toxicological Profile for Lead*. Atlanta: ATSDR, 1999. 587p.

AZEVEDO, F.A.; CHASIN, A.A.M. *Metais, Gerenciamento da Toxicidade*. Atheneu, Intertox, 2003.

BETTERTON, J. O.; LEBEDEFF, Y. E. *Refining lead*. 1937.

BETTERTON, J. O.; LEBEDEFF, Y. E. *Recovery of bismuth*. 1940.

BRITANNICA ONLINE ENCYCLOPEDIA. Disponível em: <www.britannica.com>. Acesso em: 20 de agosto 2009.

JOST, M. Technical guidelines for the environmentally sound management of lead-acid battery waste. In: *The Basel Convention on the control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and their Disposal*. 2001.

KROLL, W. *Process for the separation and recovery of metals from metal alloys*. 1925.

LINUS, P. *General Chemistry*. W.H.Freeman ed., 1947.

MATTHIAS, F. T. (ed.). *The Wisconsin engineer*. v. 33, n. VII, 1929.

ROCHA, A. J. D. *Perfil Analítico do Chumbo*. Boletim No. 8, Ministério das Minas e Energia, Departamento Nacional da Produção Mineral, 1973.

SAMANS, C. H. *Engineering Metals and their Alloys*, MacMillan, 1949.