A XIV-a Conferinţă internaţională – multidisciplinară,
"Profesorul Dorin PAVEL – fondatorul hidroenergeticii româneşti",
SEBEŞ, 2014

RECICLAREA DEŞEURILOR PROVENITE DE LA BATERIILE AUTO ÎN STICLE PE BAZĂ DE PLUMB

Loredana Rus, Tiberiu Rusu, Eugen Culea, Liviu Bolunduţ,
Petru Păşcuţă, Elena Maria Pică, Mioara Zagrai,
Laurenţiu Pop, Simona Rada

THE RECICLYNG OF THE WASTES PROVIDED OF AUTO BATTERIES IN LEAD GLASSES

The purpose of this paper was i) to obtained the lead glasses with the $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ composition where x = 0-15mol % Pb by melt quenching method and ii) to characterized of the structural and optical properties of the obtained glasses by investigations of FTIR and UV-VIS spectroscopy in order to possible applications in the auto battery recycling.

FTIR data show that the accommodation of the host glass with excess of metallic lead was possible by the conversion of some $[PbO_6]$ octahedral structural units into $[PbO_n]$ structural units where n=3 and 4. Then, the increase of the metallic lead high content in the matrix network will produce to the deficiency of non-bridging oxygen's and the formation of UV-VIS bands in region centred at about 300nm which can be attributed to the electronic transitions of the lead ions.

Keywords: lead-based bottles, car batteries, spectroscopy UV-VIS and IR, recycling

Cuvinte cheie: sticle pe bază de plumb, baterii auto, spectroscopie IR şi UV-VIS, reciclare

1. Introducere

Reciclarea deşeurilor industriale şi a produselor auxiliare este o componentă importantă a managementului ecologiei industriale.

Problema reziduurilor este o problemă crescândă deoarece în fiecare an producem tot mai multe reziduuri, iar produsele sunt tot mai variate. Deşeurile periculoase constituie o importantă sursă de poluare a mediului deoarece stocarea şi depozitarea acestora se realizează necorespunzător. Din punct de vedere cantitativ, deşeurile periculoase cu conţinut de metale (fier, cupru, plumb, zinc, nichel, crom etc.), care provin din industriile siderurgică şi metalurgică, din incinerarea deşeurilor periculoase, de la instalaţiile de epurare a apelor uzate, în general, au o pondere relativ ridicată în bilanţul deşeurilor generate în România, iar depozitarea acestora constituie o problemă care trebuie soluţionată.

Metoda de vitrifiere a metalelor toxice are următoarele avantaje: cost redus de procesare, obţinerea unor produse care pot fi comercializate şi evitarea necesităţii eliminării finale a metalelor prin depozitare.

Materialele de tipul sticlei sunt cunoscute ca fiind deosebit de stabile din punct de vedere chimic. Obiectele de sticlă găsite în situri arheologice cu vechime de mii de ani prezintă urme de alterare cu totul neglijabile. Acest argument a condus la utilizarea sticlei pentru înglobarea unor substanţe toxice în vederea eliminării depozitării lor şi a riscurilor de răspândire în natură a deşeurilor periculoase [1].

Compoziţia sticlei de bază şi capacitatea de încorporare a deşeurilor periculoase în topitură, sunt factorii determinanţi care trebuie luaţi în considerare, rezistenţa la atacul apei este însă esenţială. De fapt, apa este principalul factor de degradare, cu toate precauţiile luate pentru a fi evitate [2].

În ceea ce priveşte valorificarea prin înglobare în materiale sticloase a unor deşeuri metalice toxice, produsele obţinute sunt stabile, fără riscuri ecologice, dar mai ales pot fi transformate, prin diferite tehnici de procesare, în produse care ulterior ar putea fi comercializate.

Pentru ca o sticlă să poată fi folosită ca alternativă pentru imobilizarea deşeurilor toxice câteva din condiţiile preliminare pe care ar trebui să le îndeplinească sunt: i) sinteza să aibe loc la o temperatură joasă (există riscul volatizării unor metale, precum plumb, arsen, cadmiu pe care le-ar putea conţine deşeul, ceea ce ar conduce la necesitatea utilizării unor etape secundare pentru captarea şi stabilizarea lor, lucru care de altfel nu este de dorit); ii) să înglobeze o cantitate mare de deşeu.

În lista deşeurilor voluminoase un caz aparte îl ocupă bateriile auto. Pentru a nu mai fi depozitate sau incinerate, în această lucrare

propunem o metodă de reciclare a plumbului din baterii prin imobilizarea în sticle. Având în vedere capacitatea plumbului de a se volatiliza este necesar ca procesul de imobilizare să aibe loc la o temperatură joasă.

Acumulatorul de plumb (bateria auto) are anodul (electrodul negativ) format dintr-un grătar de plumb care are ochiurile umplute cu plumb spongios. Catodul (electrodul pozitiv) este format tot dintr-un grătar de plumb care are ochiurile umplute cu dioxid de plumb, PbO_2. Cele două plăci sunt cufundate într-o soluţie de acid sulfuric de concentraţie 38 % (cu densitatea de 1,29 g/cm^3) pentru acumulatorul încărcat.

Bateria auto este formată din trei până la şase baterii conectate în serie şi este folosită la automobile, camioane şi alte vehicule. Marele ei avantaj este că poate transmite un curent puternic de electricitate pentru a porni un motor.

Scopul prezentului studiu este i) caracterizarea abilităţii formării sticlei pe bază de plumb la temperatură joasă; ii) investigarea structurală a influenţei conţinutului de plumb asupra compoziţiei sticlei. Propunem obţinerea unor sticle pe bază de plumb cu compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$, unde x = 0-15 % moli Pb. Studiul unui astfel de sistem este important nu numai pentru domeniul ingineriei mediului ci şi pentru ştiinţa materialelor. Noutatea este de a obţine sticle pe bază de plumb dopate cu plumb metalic.

2. Partea experimentală

Prin testări preliminare, s-au stabilit condiţiile optime de sinteză ale sticlei pe bază de PbO_2 şi Pb prin metoda subrăcirii topiturilor. În acest sens, amestecurile de substanţe în proporţii stoechiometrice având compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ unde x = 0-15 % moli Pb au fost mojarate, omogenizate mecanic cu ajutorul unei mori cu bile, introduse într-un creuzet de alumină sinterizată şi apoi au fost ţinute timp de 10 minute într-un cuptor electric setat pentru menţinerea unei temperaturi constante de 900 ^{0}C. Creuzetele cu probe s-au răcit brusc la temperatura camerei pe o placă de oţel inoxidabil.

Natura amorfă sau cristalină a probele obţinute (probele sintetizate au fost fin mojarate sub formă de pulbere) a fost investigată prin difracţie de raze X cu ajutorul unui difractometru Shimadzu de tip XRD-6000, folosind un monocromator de grafit pentru un tub cu anod de cupru (cu lungimea de undă, λ = 1,54 Å). Spectrele de absorbţie IR au fost înregistrate la temperatura camerei folosind spectrometrul

InfraRoşu cu Transformată Fourier (FTIR) de tip JASCO 6200. Bromura de potasiu a fost folosită ca mediu de încorporare a substanţei de analizat datorită faptului că aceasta nu absorbe în domeniul 400-1700 cm^{-1}.

3. Rezultate şi discuţie

Plumbul, datorită proprietăţilor sale naturale precum masa, maleabilitatea, punct de topire scăzut, rezistenţa la coroziune, proprietaţile electrice şi rezistenţa îndelungată, este de obicei asociat cu alte metale rare mai preţioase precum zincul, cuprul sau argintul, făcându-l indispensabil în industria mondială. Plumbul are rata cea mai ridicată de reciclare dintre toate materialele industriale din lume. Unul dintre motive este şi folosirea acestuia la bateriile auto.

Bateria auto sau acumulatorul de plumb cum este ştiinţific denumit, este formată din plumb (anod), dioxid de plumb (catod) şi electrolit, acid sulfuric.

În vederea propunerii unei alternative de reciclare a plumbului şi a dioxidului de plumb din bateriile auto prin înglobarea directă în sticle în lucrarea de faţă considerăm faptul că un studiu preliminar de obţinere şi caracterizare a unui sistem vitros pe bază de PbO_2 şi Pb este necesar în astfel de aplicaţii.

În acest sens s-a obţinut prin metoda subrăcirii topiturii sistemul cu compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ unde x = 0-15 % moli Pb.

Difractogramele obţinute pentru sistemul cu compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ unde x = 0-15 % moli Pb sunt prezentate în figura 1. Analiza difractogramelor obţinute pentru toate probele sistemului cu compoziţia menţionată mai sus indică două halouri largi caracteristice structurii amorfe.

Analiza datelor de difracţie indică abilitatea formării unei sticle neconvenţionale formată din PbO_2 şi plumb metalic până la un conţinut de 15 % moli Pb. Ca urmare, recomandăm topirea la 900 ^{0}C, timp de 10 minute a bateriilor auto în vederea imobilizării şi recuperării acestora în sticlă.

3.1. Spectroscopie FTIR

Pentru a obţine informaţii despre modul în care unităţile structurale din sistemul cu compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ se modifică cu creşterea conţinutului de plumb metalic sticlele au fost investigate prin spectroscopie IR.

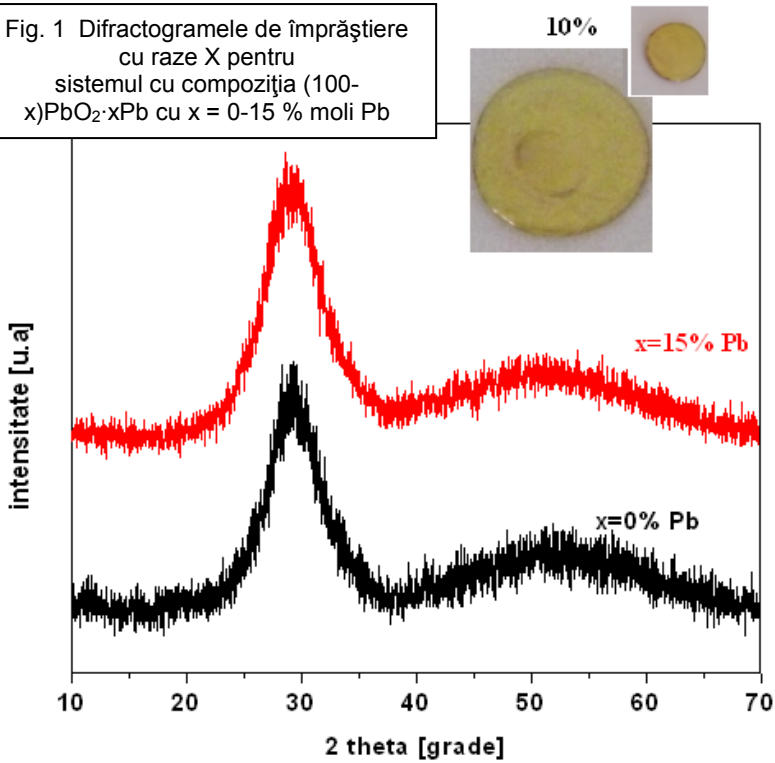

Fig. 1 Difractogramele de împrăştiere cu raze X pentru sistemul cu compoziţia (100-x)PbO_2·xPb cu x = 0-15 % moli Pb

Spectrele IR obţinute pentru sistemul cu compoziţia xPb·(100-x)PbO_2, unde x = 0-15 % moli Pb sunt prezentate în figura 2. Analiza spectrelor IR sugerează faptul că reţeaua vitroasă este compusă din unităţi structurale: [PbO_3], [PbO_4] şi [PbO_6].

Benzile IR de absorbţie localizate la 470 cm^{-1} sunt atribuite vibraţiilor de deformare Pb-O-Pb şi O-Pb-O din unităţile structurale [PbO_4]. Benzile situate la 1040 şi 1120 cm^{-1} sunt de asemenea atribuite vibraţiilor de alungire ale legăturii Pb-O din unităţile structurale [PbO_4]. Banda situată la 875 cm^{-1} poate fi datorată vibraţiilor de alungire ale legăturii Pb-O din unităţile structurale [PbO_6]. Benzile centrate la 680 şi 850 cm^{-1} sunt atribuite vibraţiilor de alungire Pb-O din unităţile piramidale [PbO_3] [3-8].

Doparea cu plumb metalic a matricei vitroase formată din PbO_2 produce următoarele modificări:

i) - adaosul de plumb metalic în matricea gazdă produce modificarea în intensitate a benzilor situate la 470 cm^{-1} datorate unor vibraţii de deformare a unghiurilor Pb-O-Pb din unităţile structurale $[PbO_4]$;

ii) - intensitatea benzii situate la 875 cm^{-1} şi datorată unor vibraţii de alungire a legăturii Pb-O din unităţile structurale $[PbO_6]$, creşte uşor până la un conţinut de 10% moli Pb, după care scade;

iii) – o tendinţă de deplasare spre numere de undă mai mari a benzilor situate în regiunea dintre 950 şi 1150 cm^{-1} cu creşterea conţinutului de plumb metalic din sticlă poate fi atribuită transformării unor unităţi octahedrale $[PbO_6]$ în unităţi structurale $[PbO_n]$ unde n = 3 şi 4.

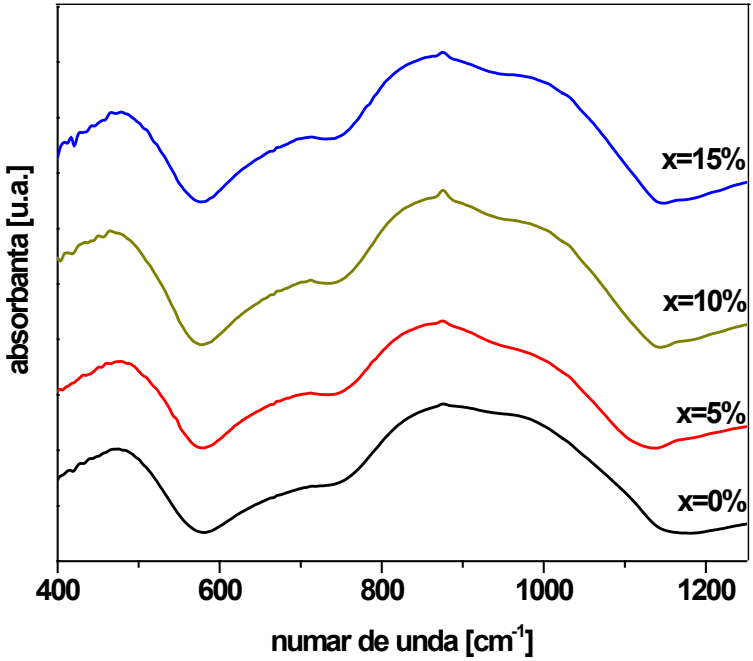

Fig. 2 Spectrele FTIR ale sistemului vitros cu compoziţia $(100-x)PbO_2 \cdot xPb$ cu x=0-15%moli Pb

În concluzie, creşterea conţinutului de plumb metalic în matricea sticloasă şi lipsa acută de ioni de oxigen produce la un moment dat transformarea câtorva unităţi structurale [PbO_6] în unităţi structurale [PbO_n] unde n =3 şi 4.

3.2. Spectroscopie UV-VIS

Spectrele UV-VIS ale sistemului cu compoziţia următoare $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ unde x = 0-15 % moli Pb sunt prezentate în figura 3. O simplă inspecţie a spectrelor de absorbţie UV-VIS indică faptul că creşterea conţinutului de plumb metalic până la 5 % moli în matricea gazdă deplasează marginea superioară a benzilor de absorbţie spre numere de undă ceva mai mari, apoi pentru x=1 5% moli Pb metalic benzile au o tendinţă de deplasare spre numere de undă mai mici.

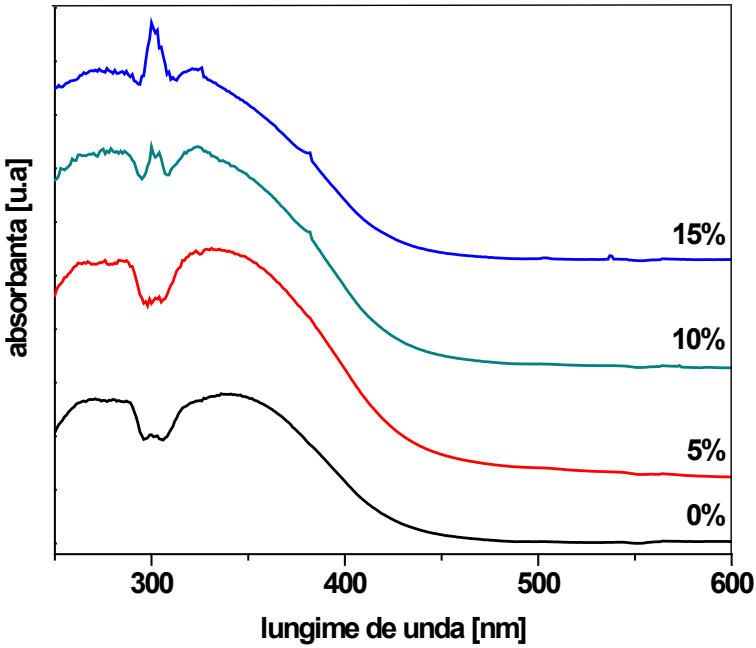

Fig. 3 Spectrele de absorbţie UV-VIS ale sistemului vitros cu compoziţia $(100-x)PbO_2\cdot xPb$ cu x=0-15% moli Pb

Pentru probele cu x ≥ 10 % moli Pb intensitatea benzii centrate la 300 nm creşte sugerând creşterea numărului de ioni Pb^{+2} din matricea gazdă [9, 10]. De asemenea, intensitatea benzilor de absorbţie UV-VIS situate în regiunea dintre 325 şi 425 nm scade implicând descreșterea numărului de atomi de oxigen nelegaţi [11, 12]. Creşterea ionilor de Pb^{+2} este importantă pentru aplicaţii legate atât de conversia energiei chimice în energie electrică cât şi pentru aplicaţii electrochimice (cazul acumulatorilor).

În sumar, investigaţiile structurale pe sistemul vitros cu compoziţia $xPb\cdot(100-x)PbO_2$, unde x=0-15%moli Pb metalic pot fi concluzionate astfel: excesul de plumb din matricea gazdă produce transformarea câtorva unităţi structurale octahedrale $[PbO_6]$ în unităţi structurale $[PbO_3]$ şi $[PbO_4]$, apoi lipsa acută de ioni de oxigen va conduce probabil în final la formarea unei faze cristaline pe bază de plumb metalic.

Prin reciclarea bateriilor auto prin topirea la 900 ^{0}C se pot obţine sticle pe bază de plumb care ar putea funcţiona ca noi acumulatori în prezenţa unui electrolit de soluţie de acid sulfuric. Folosirea unei astfel de sticle pe bază de plumb ca acumulator auto implică o cercetare viitoare care vizează studiul conversiei energiei chimice în energie electrică şi invers, precum şi compararea rezultatelor cu cele obţinute în datele de literatură pentru bateriile auto.

4. Concluzii

■ S-au obţinut şi s-au caracterizat din punct de vedere structural şi comportamental sticle pe bază de plumb prin investigaţii de difracţie de raze X, spectroscopie IR şi spectroscopie UV- VIS, în vederea propunerii unei alternative la imobilizarea deşeurilor metalice toxice din bateriile auto. Sticle pe bază de plumb cu următoarea compoziţie $xPb\cdot(100-x)PbO_2$ s-au obţinut la o temperatură joasă, şi anume 900 ^{0}C, condiţie necesară pentru înglobare deoarece plumbul este volatil.

■ Analiza spectrelor de absorbţie IR relatează faptul că pentru sticlele cu plumb acomodarea matricei cu excesul de plumb se realizează prin transformarea câtorva unităţi structurale octahedrale $[PbO_6]$ în unităţi structurale $[PbO_3]$ şi $[PbO_4]$.

■ Spectrele de absorbţie UV-VIS indică faptul că creşterea concentraţiei de plumb metalic din matricea gazdă produce mărirea

numărului de ioni de Pb^{+2} şi descreşterea numărului de atomi de oxigen nelegaţi. Creşterea numărului de ioni Pb^{+2} din matricea pe bază de plumb este importantă pentru aplicaţii electrochimice deoarece este cunoscut în literatură că sticlele pe bază de metale grele prezintă proprietăţi conductoare datorită ionilor liberi de Pb^{+2}.

■ Ca urmare, recomandăm sticlele pe bază de plumb ca bune gazde pentru imobilizarea deşeurilor de la bateriile de plumb, datorită temperaturii de sinteză coborâte (900 ^{0}C) şi solubilităţii ridicate în plumb metalic. Obţinerea unor astfel de noi sticle pe bază de plumb este importantă nu numai pentru ştiinţa materialelor ci şi pentru viitoare aplicaţii la înglobarea deşeurilor nucleare deoarece este cunoscut că plumbul este rezistent la radiaţii.

ACKNOWLEDGMENT

Această lucrarea a fost realizată beneficiind de sprijinul Şcolii Doctorale a Universităţii Tehnice din Cluj-Napoca.

BIBLIOGRAFIE

[1] Jantzen, C. M., *J. Non-Cryst. Solids*, 84, 1986, 215.
[2] Kamitsos, E.I. , Patsis, A.P., Karakassides, M.A., Cryssikos, G. D., *J. Non-Cryst. Solids*, 126, 1990, 52.
[3] Rada Simona , Neumann, M., Culea, E., *Solid State Ionics*, 181, 2010, 1164.
[4] Rada, M., Chelcea, R., Rada, Simona, Rus, Loredana, Dura, V., Ristoiu, T., Rusu, T., Culea, E., *Spectrochimica Acta A*, 102, 2013, 414-418.
[5] Rada, M., Rus, Loredana, Zagrai, Mioara, Rada, Simona, Culea, Monica, Neumann, M., Culea, E., *Advanced Spectroscopies on Biomedical and Nanostructured Systems*, Cluj-Napoca, Romania, September 4-7, 2011, PN40.
[6] Rada, Simona, Culea, E., Rada, M., *Mater. Chem. Phys*., 128, 2011, 464.
[7] Rada, Simona, Culea, Monica, Neumann, M., Culea E., *Chem. Phys. Letters*, 460, 2008, 196.
[8] Creux, S., *Proc. Fundamentals of Glass Sci. Tech*., 1997, 41.
[9] Khattak, G.D., Tabet, N., Wenger L.E., *Phys. Rev. B,* 72, 2005, 104202.
[10] Ehrt D., *J. Non-Cryst. Solids*, 34, 2004, 22.
[11] Rada, Simona, Culea, E., Chelcea, R., Rada, M, Bot, A., Aldea, N., Rednic, V., *Ceram. Internat*., 39, 2013, 1403.
[12] Rada, Simona, Chelcea, R., Rada,, V, Bot A., Aldea N., Rednic V., Culea Eugen, *Electrochim. Acta*, 109, 2013, 82.