

AVALIAÇÃO DE UMA ROTA HIDROMETALÚRGICA PARA A RECICLAGEM DO CHUMBO DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

Leandro de Mello Silva

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Ary Caldas Pinheiro

Orientador, Químico Industrial

Roberto E. Trindade

Orientador, Eng^o. Metalúrgico, M. Sc., PhD

RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta de recuperação do chumbo através de um processo hidrometalúrgico como alternativa aos processos pirometalúrgicos convencionais. O objetivo principal é diminuir a emissão de dióxido de enxofre e particulados para a atmosfera, além dos resíduos

gerados na escória. Na fase inicial foram estudados parâmetros que pudessem otimizar o processo. Com tal propósito utilizaram-se 12 baterias de fabricantes diferentes como fonte da chamada "pasta" de chumbo para se obter os resultados de sua recuperação média.

1. INTRODUÇÃO

O chumbo secundário (reciclagem) representa a metade do chumbo total produzido no mundo. Acredita-se que mais de 60% da demanda total é consumida na fabricação de acumuladores chumbo - ácido e baterias veiculares, a maioria das quais são utilizadas em veículos automotivos.

A Rota convencional para a recuperação do chumbo é a Pirometalúrgica com etapas de fusão e refino. Durante essa operação há emissões de dióxido de enxofre e particulados, típicas de um processo a altas temperaturas. Além disso, a escória gerada na fusão é outro grande problema ambiental.

As novas regulamentações tem criado a necessidade de desenvolver tecnologias que reciclem eficientemente o chumbo, usando processos que sejam ambientalmente corretos. Uma das maneiras de evitar que o ambiente e os operadores não sejam expostos ao chumbo durante o processo de

reciclagem é mantê-lo em meio aquoso, e se possível à temperatura ambiente.³ Assim sendo, processos não poluentes tem sido investigados para substituir ou modificar as tradicionais operações pirometalúrgicas.

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo dar continuidade ao desenvolvimento de uma possível Rota Hidrometalúrgica para recuperar o chumbo das baterias automotivas. Pretende-se nessa etapa, avaliar se os parâmetros utilizados na fase preliminar com sulfato de chumbo (reagente pró - análise ou pa), se aplicam ao sulfato das baterias. Esse estudo é uma adaptação de uma rota originalmente concebida pelo USBM (United States Bureau of Mines), para que se possa verificar dentro da realidade brasileira, a viabilidade técnica da utilização do processo hidrometalúrgico.

3. REVISÃO DA LITERATURA

O chumbo de baterias automotivas usadas é geralmente recuperado por processos de fusão da sucata. Uma determinada quantidade (cerca de 10%) dessa sucata, conhecida como "pasta" de chumbo, composta em sua maioria por $PbSO_4$ e PbO_2 e com pequenas quantidades de PbO , Pb_2O_3 e $Pb_2O(SO_4)$, pode ser recuperada por processos alternativos aos pirometalúrgicos, enquanto que todo o resto metálico (composto basicamente de Pb elementar e ligas de Pb-Sb) continuaria a ser fundido.

Segundo a literatura, a pasta é composta por: 60% $PbSO_4$, 21% Pb e 19% PbO_2 .⁴ Com base nessa informação, a fase preliminar foi desenvolvida com o estudo dos seguintes parâmetros: concentração dos reagentes e temperatura e tempo de residência do processo.⁵

A maioria das rotas hidrometalúrgicas estudadas^{1,4,6e7}, preocupa-se somente com a 1ª etapa do processo, pois ela permite a eliminação do SO_2 em uma possível etapa pirometalúrgica posterior.

Os dados apresentados no Quadro 1 exprimem as condições ótimas de operação do processo para recuperação do chumbo proveniente do reagente $PbSO_4$ pa. Essas condições operacionais serviram de base para que a rota hidrometalúrgica em estudo fosse aplicada a "pasta" de Pb retirada das baterias automotivas.

Parâmetro	Condição Ótima	Recuperação de Pb (%)
Temperatura (°C)	25	90
Tempo (min)	15	90
Conc. Relativa de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	Dobro da rte. teórica	90

Quadro 1 - Condições ótimas de operação da rota na fase preliminar do projeto de reciclagem de chumbo de bateria automotiva.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Através da aquisição de 12 baterias automotivas de fabricantes diferentes, obteve-se a matéria-prima principal (pasta) para a realização do estudo relatado neste trabalho. A composição média dessas baterias está resumida no Quadro 2.

Componentes	Percentual (%)
Massa de solução (eletrólito)	14,0
Plástico (sacos, carcaça e tampa)	10,5
Placas e grades	66,0
Pasta	9,5

Quadro 2 - Composição média de 12 Baterias Automotivas de fabricantes diferentes utilizadas como fonte de Pb para o processo de reciclagem.

Pode-se observar que a pasta representa menos de 10% da composição global. Em termos percentuais ela é pouco representativa, mas como as baterias tem, em média, 10 kg de material reciclável, cada uma fornece quase 1kg de pasta. Levando-se em consideração que a quantidade total de veículos no Brasil seja de 19.886.903 unidades, o valor absoluto (19.887 ton.) de Pb a ser recuperado torna-se mais representativo.⁸

4.1. Preparação da Pasta

A preparação começou pela abertura de cada bateria com a retirada da solução de H_2SO_4 (eletrólito). Após a lavagem de cada compartimento da caixa, das placas e grades, a "lama" formada foi filtrada com o intuito de separar o resíduo sólido da H_2O de lavagem. Esse resíduo era a pasta de chumbo, que após secagem em estufa a 60 °C durante um período de 24 hs, foi peneirado para a obtenção de partículas finamente divididas, com diâmetros menores do que 0.59mm (-28 mesh).

4.2. Reagentes

Para a dessulfurização da pasta (reação 1) foi utilizado $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ pa como agente dessulfurizante, com 100% em excesso em relação a sua quantidade teórica necessária (a massa utilizada era o dobro da sua estequiometria em relação a quantidade de Pb presente na pasta). A composição da pasta não apresentou somente PbSO_4 como constituinte, mas também PbO_2 em grande proporção, além de quantidades menores de Pb metálico, PbO , Pb_2O_3 e $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$.

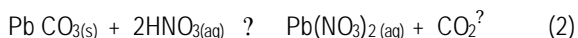


A composição média da pasta (ver Quadro 3) das 12 baterias utilizadas foi determinada através de Difração de Raios X.

Componentes	Percentual (%)
PbO_2	36
PbSO_4	46
Outros (PbO , Pb_2O_3 , $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$, Pb)	18

Quadro 3 - Composição média da pasta das 12 Baterias Automotivas de fabricantes diferentes utilizadas para o processo de reciclagem.

Para a solubilização do Pb (reação 2) foi utilizado uma solução de HNO_3 65% em peso, com excesso de 10% em relação a sua quantidade teórica. Tomou-se como base o chumbo inicial presente na pasta, independente da forma que ele se encontrasse na massa sólida formada na reação 1.



4.2. Procedimento

Utilizou-se um frasco reator Kettler de 2 L com tampa e 4 orifícios. No orifício central acoplou-se uma rolha de polipropileno através da qual passava a haste do agitador mecânico; vedou-se um orifício com rolha de borracha, em outro acoplou-se termômetro e no último instalou-se uma rolha transpassada por tubo de vidro e borracha, que conectava o reator a um frasco lavador para o recolhimento dos gases liberados nas duas reações.

Para cada teste, foram colocadas 400g da pasta de uma bateria (dentre as 12 possíveis) no reator juntamente com a quantidade correspondente (mais o

excesso determinado) de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ao reator, adicionou-se lentamente 600 ml de H_2O destilada para que o volume atingisse aproximadamente 800 ml. A adição de H_2O foi realizada de forma gradual por causa da grande efervescência da massa reacional, e para que não houvesse risco de perdas do material. Todos os testes dessa etapa foram realizados com uma velocidade de agitação de 400 rpm.

Após 1h de reação, o material foi filtrado e o sólido retido no papel de filtro foi seco em estufa durante 24 hs aproximadamente. Esse sólido foi, então, colocado no mesmo reator (limpo) utilizado para a reação 1. Utilizou-se a mesma quantidade de H_2O e velocidade de agitação da etapa anterior. O volume determinado de HNO_3 foi adicionado lentamente para também evitar a efervescência do meio reacional e não proporcionar uma evolução muito grande de CO_2 . O volume da solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ formada nessa etapa foi recolhido e medido após filtração para determinar (por meio de análise química) a quantidade total de Pb recuperado no processo. Uma amostra do sólido retido no papel de filtro também foi enviada para determinação da quantidade de Pb ainda presente nesse resíduo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A composição média dessas baterias (vista no quadro 3) mostrou que o PbSO_4 é o maior constituinte da pasta, mas com menor composição se comparado com a literatura (observa-se também o aumento relativo de PbO_2).⁴ Mesmo com essa diferença na composição, resolveu-se manter 2 dos 3 parâmetros estudados para as duas reações com a pasta sintética, a saber: temperatura e concentração dos reagentes [$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para a reação 1 e HNO_3 para a 2], enquanto que o tempo de residência das 2 reações foram alterados de 15 para 60 minutos, a fim de atender a legislação no que tange às concentrações máximas de chumbo. Na dessulfurização, aumentou-se o tempo por causa da velocidade de reação mais lenta do $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ⁷ (constituinte da pasta) à temperatura ambiente, apesar da menor quantidade de PbSO_4 na pasta comparado ao reagente pa. Já para a reação 2, o tempo foi aumentado para tentar uma maior dissolução dos óxidos não reagidos na reação 1.

A concentração de Pb na solução final do processo foi determinada por Espectrofotometria de Absorção Atômica. O Quadro 4 apresenta os resultados da recuperação de Pb no processo para cada marca de bateria.

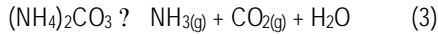
Marca da Bateria	Recuperação de Pb (%)
1	73,74
2	86,07
3	66,94
4	69,88
5	71,81
6	95,44
7	73,64
8	75,88
9	72,54
10	69,95
11	68,42
12	59,74

Quadro 4 - Recuperação de Pb da pasta das 12 Baterias Automotivas de fabricantes diferentes utilizadas para o processo de reciclagem.

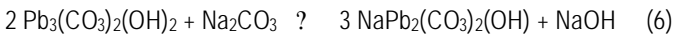
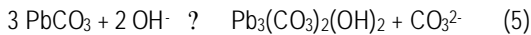
Pode-se observar que algumas baterias apresentaram recuperação de Pb maiores que outras. É possível que isso se deva ao estado de conservação dessas sucatas de baterias. As de fabricação mais antiga estavam em piores condições e apresentaram menores valores de recuperação. Aparentemente, a utilização do papelão aumenta a contaminação da pasta e consequentemente, diminui a recuperação do Pb, que é função principalmente da reação de dessulfurização da pasta.

Com esses resultados chega-se a uma recuperação média de Pb de **73,67%**, que é um pouco menor que os valores alcançados na fase preliminar do projeto, ou seja, nos estudos da simulação da pasta, onde conseguiu-se valores da ordem de 90% de recuperação. Acredita-se que essa diferença nos resultados seja por causa da menor composição de $PbSO_4$ na pasta em relação ao que se esperava (cerca de 60%). Pode ser que uma alteração na temperatura do processo ou na concentração dos reagentes, maximize a quantidade de Pb recuperado.

Alteração na temperatura do processo é questionável. Testes realizados com temperaturas próximas a 50°C apresentaram menores rendimentos, provavelmente por causa da decomposição do $(NH_4)_2CO_3$ ⁵ (conforme a reação 3), diminuindo a sua quantidade necessária na reação.



Como o $(NH_4)_2CO_3$ se decompõe em temperaturas moderadas, a utilização do Na_2CO_3 como agente dessulfurizante seria uma alternativa. Segundo a literatura, Na_2CO_3 em excesso fornece altos rendimentos (acima de 95%) na recuperação de Pb.⁴ Mas a exagerada quantidade em excesso (quase 3.000% acima da teórica) utilizada nos testes citados na referência, torna inviável a sua utilização nesse projeto, pois o excesso desse reagente provoca uma seqüência de reações indesejáveis (ver reações 4, 5 e 6), gerando produtos que poderão vir a contaminar a solução final com compostos de sódio.



6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que a recuperação média de Pb da pasta das 12 baterias de fabricantes diferentes é menor do que aquela obtida para a pasta sintética (74% e 90%, respectivamente), utilizando praticamente as mesmas condições de operação para ambas as etapas do projeto, mas com composições diferentes de $PbSO_4$ para ambos os casos (100% e 14%, respectivamente).

Para que se possa aperfeiçoar a Rota em estudo, é necessário que se faça um novo conjunto de testes para otimização dos parâmetros já citados (concentração dos reagentes, temperatura e tempo de residência do processo). O aumento na concentração do $(NH_4)_2CO_3$ e a temperatura ideal para que não ocorra decomposição desse reagente podem servir de base para o início de uma nova otimização dessa rota hidrometalúrgica.

REFERÊNCIA

- 1- Gong, Y.; Dutrizac, J.E. and Chen, T.T. (1992). The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate medium. Hydrometallurgy, 28. Pgs.: 399-421.

- 2- Pickels, C.A. and Toguri, J.M. (1990). A laboratory investigation of the soda ash smelting of lead acid battery residue. The Minerals, Metals & Materials Society. Pgs.: 345-346.
- 3- Xue, S. and Nesbitt, C.C. (1990). Process development for recovery of lead as lead monoxide from lead-bearing waste. The Minerals, Metals & Materials Society. Pgs.: 811-813.
- 4- Arai, K. and Toguri, J.M. (1984). Leaching of lead sulphate in sodium carbonate solution. Hydrometallurgy, 12. Pgs.: 49-59.
- 5- Silva, L.M.; Pinheiro, A.C. e Trindade, R.E. (1999). Estudo de uma Rota Hidrometalúrgica para a reciclagem do chumbo de sucatas de baterias automotivas. Anais da VII Jornada Interna de Iniciação Científica do Cetem.
- 6- Gong, Y.; Dutrizac, J.E. and Chen, T.T. (1993). The reaction of anglesite ($PbSO_4$) crystals with sodium carbonate solutions. Hydrometallurgy, 31. Pgs.: 175-199.
- 7- Chen, T.T. and Dutrizac, J.E. (1996). The mineralogical characterization of lead-acid battery paste. Hydrometallurgy, 40. Pgs.: 223-245.
- 8- Site da Internet, da ANFAVEA, <http://www.anfavea.com.br> - Anuário Estatístico da Indústria Automobilística Brasileira / Statistical Yearbook of the Brazilian Automotive Industry • 1999