

# 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<sup>o</sup>. 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.<sup>3</sup> 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%  $PbO_2$ .<sup>4</sup> 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.<sup>5</sup>

A maioria das rotas hidrometalúrgicas estudadas<sup>1,4,6e7</sup>, 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.<sup>8</sup>

##### 4.1. Preparação da Pasta

A preparação começou pela abertura de cada bateria com a retirada da solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (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  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{PbSO}_4$  como constituinte, mas também  $\text{PbO}_2$  em grande proporção, além de quantidades menores de Pb metálico,  $\text{PbO}$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  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 (%)
$\text{PbO}_2$	36
$\text{PbSO}_4$	46
Outros ( $\text{PbO}$ , $\text{Pb}_2\text{O}_3$ , $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ , 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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{H}_2\text{O}$  destilada para que o volume atingisse aproximadamente 800 ml. A adição de  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  e velocidade de agitação da etapa anterior. O volume determinado de  $\text{HNO}_3$  foi adicionado lentamente para também evitar a efervescência do meio reacional e não proporcionar uma evolução muito grande de  $\text{CO}_2$ . 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  $\text{PbSO}_4$  é o maior constituinte da pasta, mas com menor composição se comparado com a literatura (observa-se também o aumento relativo de  $\text{PbO}_2$ ).<sup>4</sup> 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  $\text{HNO}_3$  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  $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ <sup>7</sup> (constituinte da pasta) à temperatura ambiente, apesar da menor quantidade de  $\text{PbSO}_4$  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.

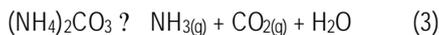
Marca da Bateria	Recuperação de Pb (%)
1	73,74
2	86,07
3	66,94
4	69,88
5	71,81
6	95,44
7	73,64
8	75,88
9	72,54
10	69,95
11	68,42
12	59,74

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

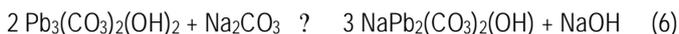
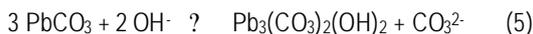
Pode-se observar que algumas baterias apresentaram recuperação de Pb maiores que outras. É possível que isso se deva ao estado de conservação dessas sucatas de baterias. As de fabricação mais antiga estavam em piores condições e apresentaram menores valores de recuperação. Aparentemente, a utilização do papelão aumenta a contaminação da pasta e conseqüentemente, 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  $(NH_4)_2CO_3$ <sup>5</sup> (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.<sup>4</sup> 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