

# ROTA HIDROMETALÚRGICA PARA RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DE SUCATA DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

**Leandro de Mello Silva**

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

**Ary Caldas Pinheiro**

Co-orientador, Químico Industrial

**Roberto E. Trindade**

Orientador, Eng<sup>o</sup>. Metalúrgico, M. Sc., PhD

## RESUMO

*Este trabalho apresenta a investigação dos melhores parâmetros para reciclagem do chumbo de baterias automotivas via processo hidrometalúrgico como alternativa às*

*rotas pirometalúrgicas atuais. Esse estudo mostra uma viabilidade econômica em relação ao processo usual de reciclagem.*

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais produzidos a partir de seus minérios são conhecidos como metais primários. Já os metais secundários estão associados ao conceito de reciclagem, cujo processo recebe o nome de metalurgia secundária. Uma das grandes vantagens da recuperação de metais deriva-se do fato de que normalmente o teor de metal de interesse é maior no rejeito do que no minério (onde o metal quase sempre ocorre quimicamente combinado como óxido, sulfeto, etc) [1]. Dessa forma, a extração do metal contido na sucata requer, via de regra, menos energia do que o processamento a partir do minério. Este fato concorre para que cerca de 40% do chumbo produzido no mundo provenha de sucata de chumbo de baterias.

A bateria comum (6-12V) de veículos tem cerca de 7 a 9kg de material reciclável na forma de ligas Pb-Sb, óxidos (PbO<sub>2</sub> e PbO), e sulfato de chumbo (PbSO<sub>4</sub>). A Figura 1 mostra o modelo de uma bateria onde os números correspondem a descrição dos seus componentes. Nos EUA, mais

de 90% do metal fornecido à indústria de reciclagem está na forma de sucata de bateria. [2]

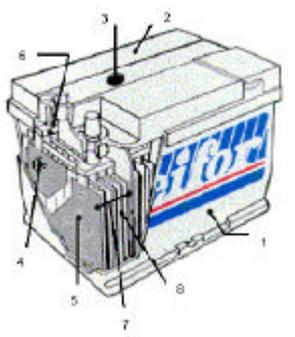


Figura 1 - Modelo de bateria [adaptado da ref.3]

1- **Caixa** - é produzida a partir de polipropileno. Possui grande resistência e durabilidade, principalmente às vibrações que ocorrem em serviço, nos diversos tipos de terrenos. É dividida em 6 compartimentos distintos, onde são colocados os eletrodos. Com os eletrodos conectados em série, a tensão nominal através dos terminais é de 12 volts. Para que isto ocorra, os eletrodos devem estar totalmente imersos na solução.

2- **Tampa** - também é revestida em polipropileno e selada à quente na caixa, de modo a não produzir vazamentos.

3- **Solução eletrolítica** - é uma combinação de 70% de água com 30% de ácido sulfúrico. Cada compartimento da caixa é preenchido com solução de maneira que as placas fiquem totalmente submersas.

4- **Grade ou grafita** - é o componente principal de uma bateria. É composta de uma estrutura metálica que suporta a massa ativa (dióxido de chumbo) e conduz corrente. As grades utilizadas na produção de baterias são fabricadas com liga de chumbo e antimônio.

5- **Placa** - é a grade "empastada" com a massa ativa, podendo ser positiva ou negativa. A massa de dióxido de chumbo é responsável pela principal função da bateria, que é a conversão de energia.

6- **Conector de placas** - tem como função unir as placas de um mesmo tipo, formando grupos positivos e negativos. O entrelaçamento de um grupo positivo com um negativo origina o que se chama de elemento.

7- **Elemento** - é um grupo de placas positivas e negativas intercaladas. Entre as placas existe a necessidade de um separador para evitar que ocorra um curto circuito.

8- **Separador** - é utilizado para evitar que as placas positivas e negativas se toquem, sendo que em razão da sua porosidade, é possível a passagem dos íons que se transformam das placas para a solução, durante as reações internas da bateria.

Embora existam algumas alternativas de processamento para recuperação de baterias, uma das rotas mais convencionais é a pirometalúrgica que envolve, basicamente, os seguintes passos: drenagem do ácido sulfúrico e fragmentação da caixa plástica seguida de separação em seus componentes (plástico, borracha, metal). O ácido pode ser neutralizado com cal e descartado. Plásticos e borrachas podem ser reciclados ou descartados e a parte metálica é fundida em forno de revérbero ou alto forno (AF) para a produção de chumbo ou ligas. Algumas vezes a separação da bateria em seus componentes é facilitada passando-a através de um forno simples, com calor apenas suficiente para amolecer os componentes de selagem da parte superior. As baterias sofrem, em seguida, uma queda, a partir da qual a caixa se quebra liberando a parte metálica.

Conforme o teor de chumbo recuperado, o metal pode ser fundido e refinado em fornos de revérbero ou alto forno. O AF possui maior capacidade, atinge maior produção e apresenta maior habilidade em tratar vários tipos de sucata de chumbo. Já o forno de revérbero permite o uso de fluxos (o que não é possível no AF) que facilitam a separação escória / metal. Para sucatas que incluem ainda cabos, tubulações, peças fundidas e reagentes químicos, os principais contaminantes normalmente encontrados são o cobre, antimônio, estanho, alumínio, arsênio, bismuto, ferro e enxofre, os quais podem, em sua maior parte, ser removidos pelas etapas convencionais de refino do chumbo primário: oxidação simples para remoção do ferro, zinco e alumínio, oxidação com salitre do Chile para estanho, antimônio e arsênio, adição de enxofre para retirada do cobre e tratamento especial (eletrolise, por exemplo) no caso de conter bismuto.

Esta rota, que é bastante utilizada, tende a sofrer crescente pressão dos órgãos fiscalizadores e ambientalistas. Além de emitir gases poluidores na atmosfera e gerar considerável quantidade de resíduos, o ministro do Meio Ambiente [4] determinou ao Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA) pressa na aprovação das normas de descarte e gerenciamento ambiental das pilhas e baterias usadas. Com essa norma em vigor todas as baterias deverão ser devolvidas ao comércio, que por sua vez as remeterão aos fabricantes para reutilização, reciclagem e tratamento ou disposição final ambientalmente correta. As indústrias terão dois anos para implantar os sistemas de reciclagem e tratamento, após a assinatura dessa Resolução do CONAMA.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como principal objetivo desenvolver rotas hidrometalúrgicas para recuperar o chumbo de baterias, tomando-se precaução com o meio ambiente evitando a emissão de poluentes como chumbo e dióxido de enxofre. Como se verá adiante, já foi proposta uma rota pelo USBM (United States Bureau of Mines) [5], mas que ainda necessita de algum aperfeiçoamento tecnológico.

## 3. REVISÃO DA LITERATURA

As rotas em questão consistem basicamente em recuperar de forma econômica e eficaz o chumbo da bateria, que ao fim da sua vida útil está na forma de uma "pasta" de chumbo, com a seguinte composição: 60%  $\text{PbSO}_4$ , 21%  $\text{Pb}$  e 19%  $\text{PbO}_2$ .

Em um processo, concebido originalmente pelo USBM, a pasta é tratada em duas etapas: a dessulfurização, em seguida a lixiviação que irão produzir o sulfato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que pode ser utilizado como fertilizante, e o nitrato de chumbo solúvel,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , a partir do qual pode ser obtido, por exemplo, o chumbo metálico via eletrolise.

A solução pode ser preparada convertendo inicialmente a pasta para carbonato de chumbo e óxido de chumbo,  $\text{PbCO}_3$  e  $\text{PbO}$ , ambos solúveis em ácido nítrico. O nitrato de chumbo,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , formado pode ser enviado para

eletrólise ou precipitado para produção de acetato, óxido, etc. A Figura 2 representa o fluxograma do processo de reciclagem.

Esse processo teria, como primeira etapa, uma reação de 80g da pasta com 24g de carbonato de amônio,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , e 300 ml de água a 55 - 60° C por cerca de 1 hora. O  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  converte o sulfato de chumbo, insolúvel, para  $\text{PbCO}_3$  e  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , que são solúveis em meio ácido.

Após a separação sólido-líquido, na segunda etapa, o resíduo contendo Pb,  $\text{PbCO}_3$  e  $\text{PbO}_2$  não reagido da etapa anterior é lixiviado com cerca de 300 ml de uma solução aquosa de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), preparado a partir de 24ml desse ácido concentrado (31% em peso), a 55° C por uma hora. A solução resultante pode ser enviada à eletrólise para recuperação de chumbo.

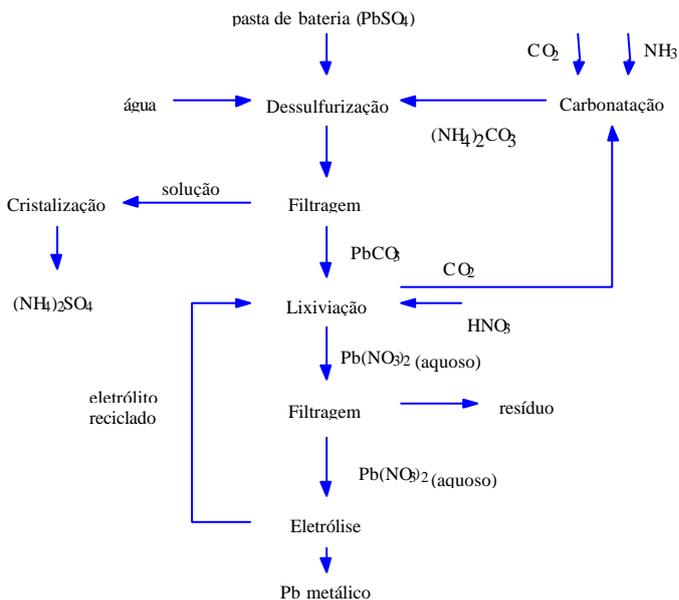
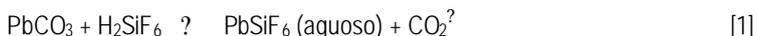


Figura 2 - Fluxograma esquemático do processo de reciclagem de chumbo de bateria automotiva.

Uma segunda rota é o processo descrito pela RSR Process [6] que é similar ao concebido pelo USBM. A diferença está na etapa de lixiviação, a qual utiliza ácido fluorsilícico ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) (ver reação 1) ou ácido fluorbórico ( $\text{HBF}_4$ ) ao invés do ácido nítrico para dissolver o carbonato de chumbo.



#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

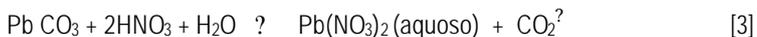
Nos ensaios realizados foram investigados o efeito de três variáveis, a saber: tempo, concentração do carbonato de amônio em relação a quantidade estequiométrica com sulfato de chumbo e temperatura. Procurou-se, com isso, obter as melhores condições de solubilização do chumbo, proveniente da chamada "pasta" sob a forma de íon solúvel (nitrato de chumbo). Cabe aqui ressaltar que foi utilizado nos ensaios o reagente sulfato de chumbo p.a. como uma simulação da pasta.

Os métodos de ensaios consistem em se adicionar 300ml de água destilada e sulfato de chumbo em um becher, homogeneizar cuidadosamente o material em um agitador magnético com ou sem aquecimento e acrescentar o reagente carbonato de amônio p.a., mantendo a agitação constante durante os experimentos com o tempo e a temperatura desejados, conforme reação 2 abaixo. Essa etapa é conhecida como dessulfurização.



A pasta formada é filtrada à pressão reduzida, recolhendo-se a solução em frasco kitassato, tirando alíquota para analisar presença de chumbo na solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , e o material retido é seco em estufa a  $60^\circ \text{C}$  por quatro horas, para ser utilizado na etapa seguinte.

Na etapa de lixiviação, em um becher, adiciona-se 24ml de ácido nítrico concentrado ao carbonato de chumbo formado e seco. Essa reação libera dióxido de carbono e gera uma pasta que é homogeneizada com bastão de vidro. O volume obtido é então completado até 300ml com água destilada (ver reação 3). A agitação também é mantida constante durante esta etapa com o tempo e a temperatura desejados.

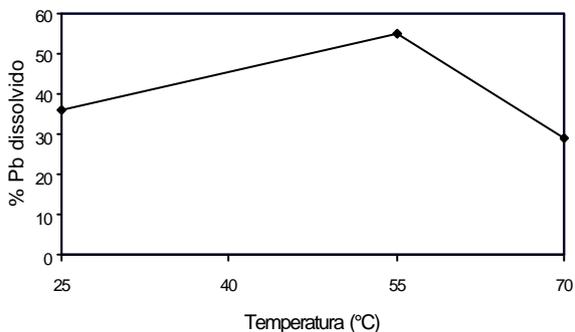


Ao final do ensaio, novamente filtra-se à pressão reduzida a mistura obtida, recolhendo-se a solução em frasco kitassato, tirando alíquota para analisar chumbo. O material retido é lavado com 300ml de solução de ácido nítrico, com a intenção de se solubilizar a maior quantidade possível de chumbo, para que esta solução também seja enviada para análise.

Todas as análises para determinação de chumbo foram realizadas pelo DQA (Departamento de Química Analítica), através de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo a literatura [5], admitiu-se que quantidades estequiométricas dos reagentes (carbonato de amônio e sulfato de chumbo) seriam as ideais para a solubilização da pasta de chumbo. Dessa forma realizaram-se ensaios com duração de uma hora e temperaturas de 25, 55 e 70 °C. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3.



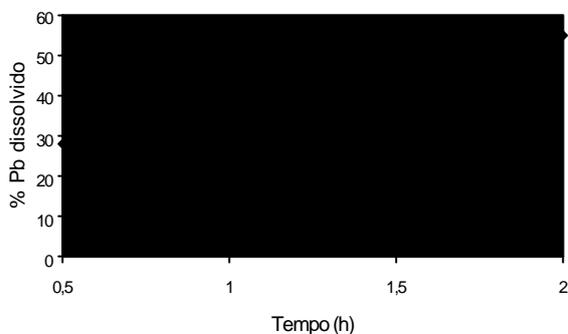
**Figura 3 - Influência da temperatura sobre a % de Pb dissolvido proveniente do  $\text{PbSO}_4$ , utilizando quantidades estequiométricas de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e  $\text{PbSO}_4$  na reação [2] e lixiviando o  $\text{PbCO}_3$  formado durante 1 hora na reação [3].**

Na Figura 3 observa-se que no ensaio a 25 °C a solubilização é de 36%, a 55 °C obtém-se 55% e a 70 °C obtém-se 29%. Esses resultados indicam que a temperatura de 55 °C apresenta o melhor resultado, nas condições experimentais descritas no item anterior (Materiais e Métodos). Em

temperaturas elevadas ( $\sim 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) o  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  sofre decomposição (ver reação 4), diminuindo então, a quantidade necessária para formar o  $\text{PbCO}_3$ . Isto ocorre, principalmente, quando se utiliza quantidades estequiométricas.



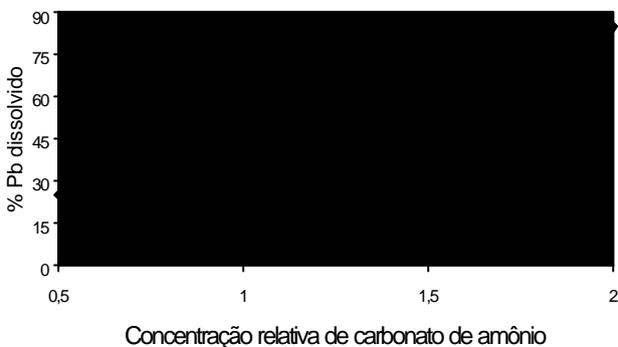
Partindo da melhor temperatura obtida  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ , foram realizados então, testes variando-se o tempo (1/2, 1 e 2 horas) da reação 3 (etapa de lixiviação). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 4.



**Figura 4 - Influência do tempo sobre a % de Pb dissolvido proveniente do  $\text{PbSO}_4$ , utilizando quantidades estequiométricas de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e  $\text{PbSO}_4$  na reação [2] e lixiviando o  $\text{PbCO}_3$  formado a temperatura de  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$  na reação [3].**

Da Figura 4 observa-se que no ensaio de 1/2h obtém-se 28% do Pb dissolvido, no ensaio de 1h a solubilização é de 55% e de 2h também obtém-se 55%. Esses resultados indicam que o tempo de 1 hora foi suficiente para a solubilização do Pb, pois o ensaio de 2 horas apresentou o mesmo resultado.

Após buscar a temperatura e o tempo ideal utilizando quantidades estequiométricas, partiu-se para a variação da concentração relativa do carbonato de amônio. Considera-se como concentração relativa a razão entre a quantidade usada de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  e sua quantidade estequiométrica em relação ao  $\text{PbSO}_4$ . Os resultados obtidos são apresentados na Figura 5.

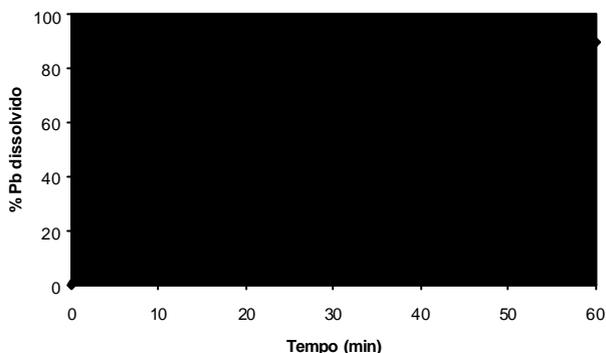


**Figura 5 - Influência da concentração relativa do carbonato de amônio sobre a formação do  $PbCO_3$  na reação [2], que foi posteriormente lixiviado na reação [3] a  $55^\circ C$  durante 1 hora.**

Da Figura 5 observa-se que no ensaio com a utilização de quantidades estequiométricas dos reagentes obteve-se uma solubilização de 55%, com metade de carbonato em relação ao sulfato de chumbo obteve-se 25% e com o dobro de carbonato em relação ao sulfato de chumbo obteve-se 85%. Esses resultados indicam que o ensaio com excesso de carbonato de amônio apresenta a melhor solubilização.

De posse desses resultados buscou-se a reprodutibilidade dos ensaios para o parâmetro temperatura em função do excesso de carbonato de amônio. No ensaio a  $25^\circ C$  - 1h obteve-se uma solubilização de 90% e a  $55^\circ C$  - 1h também obteve-se 90%. Esses resultados mostram que o processo a temperatura ambiente é o indicado para a solubilização da pasta, pois representa economia de energia, já que não necessita de gastos com aquecimento para controle de temperatura.

Posteriormente, foram realizados ensaios com objetivo de se avaliar a cinética do processo. Nesses ensaios foram retiradas alíquotas a cada 15 minutos. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.



**Figura 6 - Influência do tempo de lixiviação do  $PbCO_3$  na reação [3] a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , em função do excesso de carbonato na reação [2] sobre a % de Pb dissolvido proveniente do  $PbSO_4$ .**

A Figura 6 mostra que aos 15 minutos da etapa de lixiviação, já se obteve a solubilização necessária do chumbo, mantendo-se constante daí por diante.

Segundo a proposta da RSR Process, foram realizados alguns ensaios utilizando ácido fluorsilícico na etapa de lixiviação (reação [3]), em substituição ao ácido nítrico. As análises mostraram que os valores de solubilização do chumbo com esse ácido são bem próximos dos valores alcançados com o ácido nítrico (em torno de 90%), no entanto, como seu preço (R\$ 28,80/L) é maior comparado ao do  $HNO_3$  (R\$ 5,80/L), a sua utilização não é vantajosa do ponto de vista econômico. O ácido fluorbórico ( $HBF_4$ ) também poderia ser usado nesta etapa [6], mas como seu custo é mais elevado (R\$ 60,70/ 500g), tornou-se inviável a sua utilização nos testes.

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicam que a reação de solubilização do chumbo proveniente da pasta sintética (sulfato de chumbo pa) ocorre de forma mais eficiente utilizando excesso de carbonato de amônio em relação a sua estequiometria nos primeiros instantes, aproximadamente 15 minutos, a uma temperatura aproximada de  $25^\circ\text{C}$ .

De posse desses dados é possível começar o desenvolvimento de rotas hidrometalúrgicas, uma vez que apresenta menor custo operacional, além de gerar menor quantidade de poluentes. Então, sugerimos a continuação de

ensaios objetivando o aperfeiçoamento da rota hidrometalúrgica em conformidade com a legislação ambiental, com a utilização das diversas baterias automotivas existentes no mercado.

## REFERÊNCIA

- 1- Trindade, R.E. et al, Alguns fatores sobre reciclagem de materiais e metalurgia secundária de metais não ferrosos, Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, 16, 1995, Rio de Janeiro, Anais Vol. II Metalurgia Extrativa, p.487-501.
- 2- Veasey, T.J. et al, The Physical Separation and Recovery of Metals from Wastes, volume one, Gordon & Breach Science Pub. (1993)
- 3- Site da Internet, <http://www.heniq.com.br/reifor>.
- 4- Bruno, G.A. coordenador do grupo de Trabalho de Pilhas e Baterias do CONAMA, Vida longa para pilhas e baterias, Jornal do Brasil, Rio de Janeiro, dia 30/3/99.
- 5- Prengaman, R.D., Recovering Lead from Batteries, JOM - Publication of The Minerals, Metals & Materials Society, Volume 47, p.31, January, 1995.
- 6- Prengaman, R.D.; McDonald H., RSR'S Full Scale Plant to Electrowin Lead from Battery Scrap, Lead Zinc'90, p.1045, TMS - Mineral/ Metals/ Materials, 1990.