

ESTUDO DA DESSULFURIZAÇÃO DA PASTA DE BATERIAS AUTOMOTIVAS VISANDO A RECUPERAÇÃO DE CHUMBO

Cintia Helena Sato

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Ramon Veras Veloso de Araújo

Orientador, Eng^o. de Minas, M. Sc.

Roberto Barros Emery Trindade

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

RESUMO

Neste trabalho serão apresentados os resultados obtidos na etapa de dessulfurização da pasta residual (lixiviação com carbonato de chumbo, Na_2CO_3) visando a recuperação do chumbo de sucata de baterias automotivas, como rota alternativa aos processos convencionais (pirometalúrgicos) que provocam sérios problemas ambientais.

As variáveis estudadas foram a temperatura de lixiviação (25, 45 e 60°C), a concentração de carbonato de

sódio (0,05, 0,1, 0,25, 0,5 e 1,0 M) e o tempo de reação (10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos). Verificou-se que a concentração de carbonato exerce um efeito significativo na dissolução de sulfato de chumbo. Nas melhores condições experimentais (45°C, 1,0M e 120 minutos) obteve-se mais de 90% de solubilização de sulfato e um produto (resíduo de lixiviação) contendo, aproximadamente, 95% de carbonato de chumbo (PbCO_3).

1- INTRODUÇÃO

O chumbo é o quinto metal mais abundante do planeta. Através dos séculos, devido às suas propriedades particulares, este metal encontrou numerosas aplicações, a principal delas sendo atualmente na fabricação de baterias automotivas.

De acordo com Francalanza[1], o chumbo pode ser reciclado seguidas vezes, obtendo-se um metal secundário similar ao metal primário, desde que seja utilizada a tecnologia apropriada. A nível mundial, o percentual de reciclagem de chumbo está em torno de 60%. No setor específico de baterias automotivas

este percentual aproxima-se de 95%. Porém, no Brasil, este valor oscila entre 70% e 80%.

Segundo Marchetto[2], a produção mundial de chumbo no ano de 1999 foi de 6.159.000 toneladas, das quais 59% corresponderam à produção de chumbo secundário (reciclado). De acordo com a Tabela 1, observa-se que 78% do chumbo produzido no mundo seja anualmente consumido na fabricação de baterias automotivas.

Tabela 1- Consumo mundial de chumbo por setor (%)

Setor	Consumo (%)
baterias automotivas	78%
óxidos	14%
soldas	3%
siderurgia/metalurgia	3%
artefatos e cabos	2%

O chumbo é adequado para as baterias automotivas devido à sua condutividade, resistência à corrosão, baixo custo e, particularmente, à reação reversível entre o óxido de chumbo e o ácido sulfúrico. Na forma de óxidos é empregado na indústria de cerâmica, na produção de estabilizantes de plásticos, pigmentos, inseticidas, tubos de televisão e de computadores[1,2].

De acordo com Arai e Toguri[3], uma típica sucata de bateria contém aproximadamente 32% Pb, 3% PbO, 17% PbO₂ e 36% PbSO₄, além de plásticos e componentes ácidos. A média de peso da pasta residual de uma bateria usada é de 6kg, onde 19% é PbO₂, 60% PbSO₄ e 21% Pb. A presença de grandes quantidades de sulfato de chumbo (PbSO₄) gera vapores de dióxido de enxofre (SO₂) durante as operações de fusão nos processos pirometalúrgicos, causando graves problemas ambientais.

Na Figura 1 está representada uma bateria automotiva e seus principais constituintes.

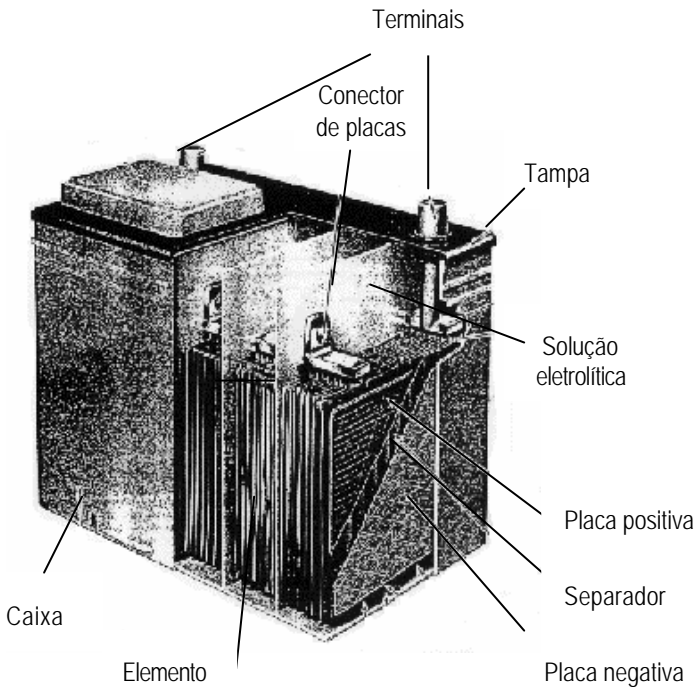


Figura 1- Constituição básica de uma bateria automotiva

2. OBJETIVO

Os processos hidrometalúrgicos estão sendo investigados como alternativa as operações tradicionalmente pirometalúrgicas devido aos efeitos tóxicos das emissões de dióxido de enxofre (SO_2) e de partículas de chumbo para o meio ambiente. Nesse contexto, o objetivo deste projeto foi estudar a reciclagem de chumbo da pasta residual de baterias automotivas, via rota hidrometalúrgica, empregando o processo de lixiviação com carbonato de sódio (agente dessulfurizante) com ênfase na proteção e controle ambiental.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Química do processo

O principal constituinte da pasta residual de baterias automotivas é o sulfato de chumbo(60%)[3]. No processo de reciclagem do chumbo, a pasta é tratada em duas etapas. A primeira etapa consiste na dessulfurização da pasta, lixiviação com Na_2CO_3 , obtendo-se o carbonato de chumbo (PbCO_3) e o sulfato de sódio (Na_2SO_4).

Numa segunda etapa, o carbonato de chumbo é lixiviado com ácido nítrico (HNO_3) gerando o nitrato de chumbo solúvel ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), a partir do qual pode ser obtido o chumbo metálico, via eletrólise. A Figura 2 mostra o fluxograma esquemático do processo de reciclagem de chumbo de baterias automotivas[4].

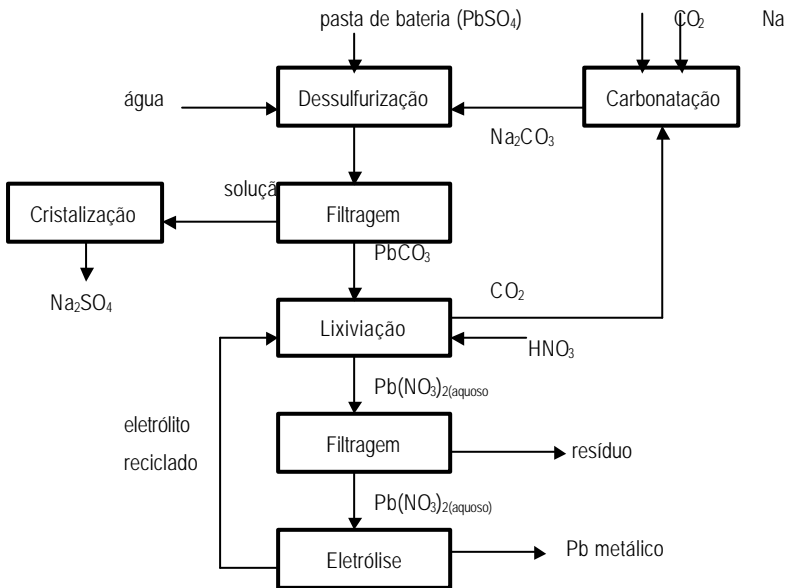
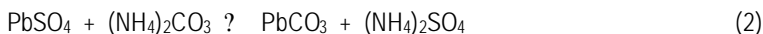


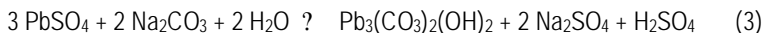
Figura 2 - Fluxograma esquemático do processo de reciclagem de chumbo de baterias automotivas

Existem dois agentes dessulfurizantes para o processo de lixiviação, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o carbonato de amônia ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$), reações 1 e 2. Foi realizado um levantamento de preço desses reagentes, verificou-se que o carbonato de amônio é, aproximadamente, 70% mais caro que o carbonato de sódio.



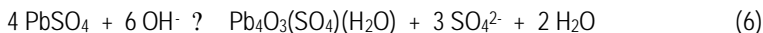
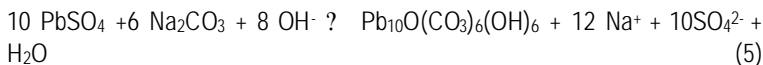
De acordo com Gong et al[5], a velocidade de reação de PbSO_4 com o Na_2CO_3 em meio aquoso é conhecida por ser rápida, sendo a difusão dos íons de carbonato no meio reacional que controla a taxa de dissolução de sulfato.

Altas concentrações de carbonato de sódio, altas temperaturas e tempos elevados geram produtos que poderão vir a contaminar a solução final com compostos de sódio ($\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$)[5].



Observa-se também, quando o pH da solução de carbonato é diminuído, o íon carbonato (CO_3^{2-}) é convertido para íon bicarbonato (HCO_3^-), reduzindo assim a conversão de sulfato de chumbo em carbonato de chumbo[5].

Aumentando-se progressivamente o pH da solução, grandes quantidades de produtos como, $\text{Pb}_{10}\text{O}(\text{CO}_3)_6(\text{OH})_6$ e $\text{Pb}_4\text{O}_3(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, são gerados. Pode-se observar isso através das reações apresentadas a seguir[6].



3.2 Reciclagem de chumbo no Brasil

De acordo com Marchetto[2], o abastecimento do mercado brasileiro de chumbo e de suas ligas é feito atualmente por meio da importação de metal e através da produção de chumbo secundário decorrentes principalmente da reciclagem de baterias automotivas.

A produção nacional de chumbo primário obtido do processamento de concentrados foi paralisada em 1995, com o encerramento das atividades da Plumbum Mineração e Metalurgia S/A, na época a única empresa produtora no Brasil.

As reservas de minério de chumbo conhecidas no país são pequenas e de baixo teor. Este fato, aliado principalmente ao alto custo de infra-estrutura portuária, à elevada carga fiscal, ao alto custo dos juros internos para o financiamento da produção e a proteção alfandegária insuficiente, resulta em desestímulo para a existência de uma indústria de chumbo primário no Brasil[2].

Na Tabela 2 está apresentado o perfil do mercado brasileiro de chumbo, nos últimos anos, de acordo com os dados estatísticos disponíveis[1].

Tabela 2 - Produção de chumbo secundário e consumo no Brasil (t)

	1997	1998	1999
Produção de chumbo secundário	53.000	48.000	38.400
Consumo aparente	113.200	107.900	94.400
Relação produção/consumo	46,6%	44,4%	40,6%

Fonte : Anuário estatístico SMM do MME.

Verifica-se na Tabela 2 que houve nos últimos anos uma redução da relação entre o que tem sido produzido (chumbo secundário) e o consumo aparente (a média da relação produção/consumo nesse período foi de, aproximadamente, 44,0%). Provavelmente, tem-se reciclado menos baterias automotivas do que seria possível, isto devido a problemas relacionados à

cotação do chumbo no mercado internacional, aliados à concorrência desigual dos pequenos recicladores[1,2].

Segundo Marchetto[2], a elevação da produção de chumbo secundário pode representar vantagens em diferentes aspectos: na balança de pagamentos e na redução dos custos do chumbo reciclado em função do aproveitamento da capacidade instalada ociosa. Entretanto, o aumento da produção de chumbo reciclado, no Brasil, está diretamente relacionado com eventual ampliação da disponibilidade de matéria prima, ou seja, de baterias de chumbo com sua capacidade energética esgotada.

3.3 Problemas ambientais decorrentes da reciclagem de chumbo

De acordo com Francalanza[1], a reciclagem de chumbo representa, do ponto de vista ambiental, o procedimento mais correto. Mas isto não significa dizer que os processos de reciclagem adotados, não possam vir ocasionar sérios problemas ao meio ambiente e à saúde do homem, especialmente dos operários que trabalham nesse segmento industrial.

A indústria da reciclagem de chumbo é potencialmente poluidora. Isto se deve, quer ao ácido das baterias e dos metais nele contido, quer devido à emissão de gases e particulados decorrentes do próprio processo de produção, quer ainda pela escória resultante da reciclagem[1].

Entretanto, as indústrias de porte médio podem se valer de procedimentos bem conhecidos, corretos e adequados de controle e minimização dos eventuais problemas, tais como: neutralização do ácido e recuperação do chumbo nele contido; emprego de filtro para retenção de gases e particulados; tratamento de neutralização da escória; deposição da escória em aterro adequado; monitoramento das emissões de gases e particulados no meio ambiente; monitoramento das condições do solo e das águas subterrâneas e exames médicos periódicos dos funcionários[1].

Estas e outras questões, aliadas à pressão da própria sociedade para o problema, podem ser observadas através da atual legislação sobre o tema. Com o apoio de diversos setores e após longa discussão, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), do Ministério do Meio Ambiente, determinou medidas que terão que ser desenvolvidas e implementadas pelos fabricantes, importadores e comerciantes de pilhas e baterias, com o objetivo de disciplinar e controlar o descarte desses produtos, resolução nº 257[7].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Foi obtida uma amostra de 2,5kg de pasta residual como resultado da abertura de 04 baterias. Após homogeneização e quartejamento da amostra primária, obteve-se 50 amostras finais com 50 gramas, cada.

Na etapa de dessulfurização da pasta residual foi investigada a influência de três variáveis, a saber: temperatura de lixiviação (25; 45 e 60°C) concentração do carbonato de sódio (0,05; 0,1; 0,25; 0,5 e 1,0 M) e tempo de reação (10; 20; 30; 60; 90 e 120 minutos).

Os ensaios foram realizados em reator de vidro fechado, com agitação mecânica de 400rpm, suficiente para manter a polpa em suspensão e a não formação de vórtice. Em cada ensaio foi utilizada 50g de pasta residual dissolvida em 300mL de solução de carbonato de sódio, representando uma razão sólido:líquido de 1:6 (aproximadamente, 15% de sólidos em suspensão). Foi utilizada água desionizada e o carbonato de sódio grau analítico.

Após a etapa de dessulfurização, realizou-se a separação sólido:líquido através de filtração a pressão reduzida, recolhendo-se a solução em um frasco Kitassato. O resíduo de lixiviação foi submetido a secagem em estufa à 60°C, durante 24h. Amostras das líxivias e dos resíduos foram encaminhadas para análise de sulfato e de chumbo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos na etapa de dessulfurização da pasta residual de baterias automotivas visando a recuperação do chumbo, na forma de carbonato de chumbo, estão apresentados a seguir.

a) Efeito da concentração de carbonato de sódio

Nas Figuras 3, 4 e 5 é mostrada a influência da concentração de carbonato de sódio, em função do tempo de reação, sobre a dissolução de sulfato de chumbo. Os gráficos foram plotados em diferentes temperaturas de lixiviação (25; 45 e 60°C).

Verifica-se que a concentração de carbonato exerce um efeito significativo na dissolução de sulfato de chumbo, em todas as temperaturas de lixiviação investigadas. Na Figura 3 observa-se que nas concentrações de 0,5 e 1,0M de carbonato, em solução, obteve-se valores próximos na dissolução de sulfato, 79 e 83%, respectivamente.

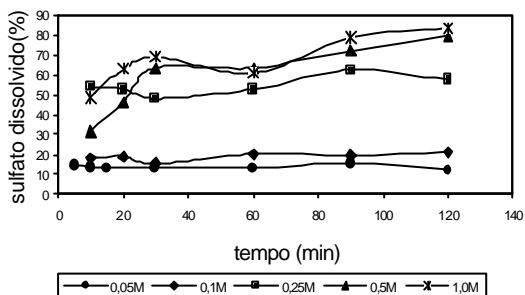


Figura 3 - Influência da concentração de carbonato de sódio sobre a dissolução de sulfato de chumbo à 25°C

O valor máximo de dissolução de sulfato de chumbo foi obtido utilizando-se uma solução 1,0M de Na_2CO_3 à 45°C, Figura 4. Observa-se que após 120 minutos de lixiviação foi alcançada 91% de dissolução de sulfato.

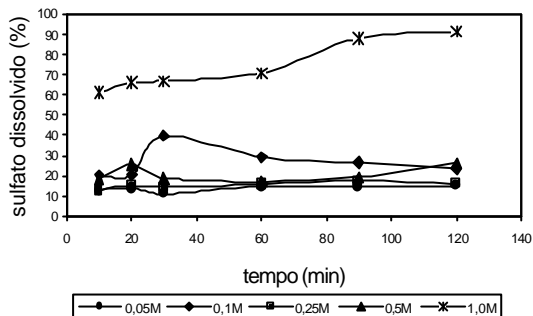


Figura 4 - Influência da concentração de carbonato de sódio sobre a dissolução de sulfato de chumbo à 45°C

A Figura 5 mostra os resultados de dissolução de sulfato em função do tempo de reação, à 60°C. O melhor resultado alcançado de dissolução de sulfato foi de 71%.

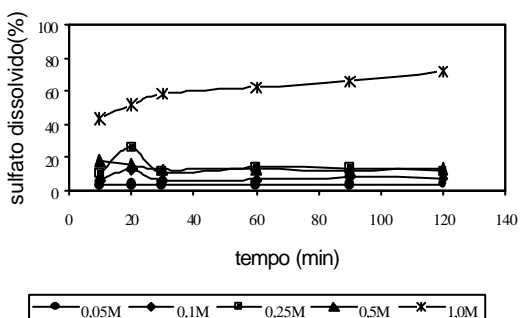


Figura 5- Influência da concentração de carbonato de sódio sobre a dissolução de sulfato de chumbo à 60 °C

Em relação aos resultados obtidos do teor de carbonato de chumbo no resíduo da lixiviação, verifica-se na Figura 6 que a concentração de carbonato de sódio exerce uma forte influência no teor de carbonato de

chumbo. Observa-se que utilizando uma solução de 1,0M de carbonato de sódio obteve-se um produto com 94,7% de $PbCO_3$ (cerusita). Estes resultados corroboram com aqueles apresentados por Gong et al[5].

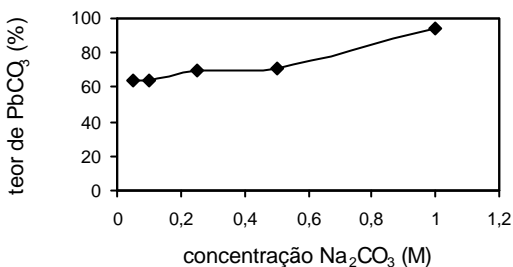


Figura 6 - Influência da concentração de carbonato de sódio sobre o teor de carbonato de chumbo, no resíduo da lixiviação, à 45°C

b) Efeito da temperatura de lixiviação

A Figura 7 mostra a influência da temperatura de lixiviação sobre a dissolução sulfato de chumbo, mantendo-se constante a concentração de carbonato de sódio em 1,0M. Verifica-se que no ensaio à 45°C foi dissolvido em torno de 91% e na temperatura de 60°C obteve-se 71%. De acordo com Glinka[8], este decréscimo na dissolução de sulfato de chumbo a partir de 45°C é devido a decomposição do carbonato de sódio. Nos estudos realizados por Mello Silva et al[4], com carbonato de amônio $((NH_4)_2CO_3)$ foi observado idêntico comportamento de decomposição térmica.

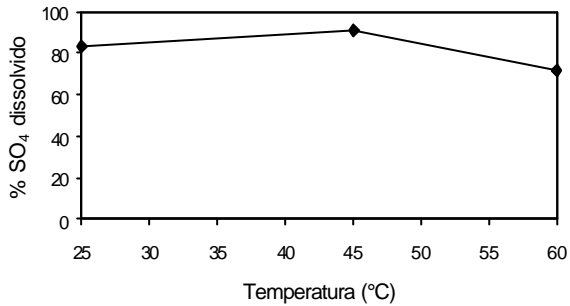


Figura 7- Influência da temperatura de lixiviação sobre a dissolução de sulfato

Na Figura 8 está apresentada uma micrografia eletrônica de varredura de uma amostra de resíduo de lixiviação, nas melhores condições experimentais. Corroborando com os resultados analíticos, foi observado que este produto é constituído, principalmente, pelo carbonato de chumbo.

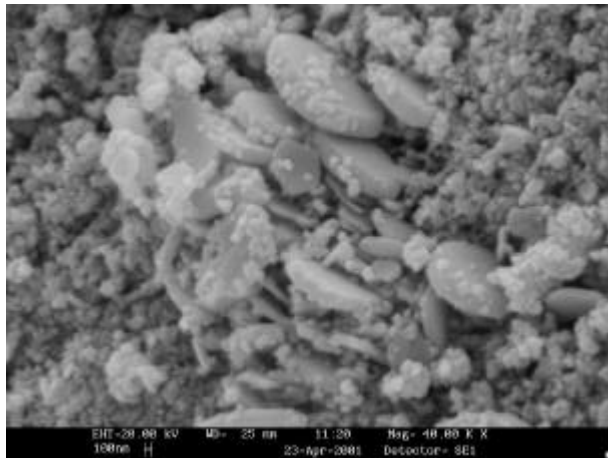


Figura 8 - Micrografia eletrônica de varredura do produto da dessulfurização (carbonato de chumbo, PbCO_3)

5. CONCLUSÕES

Os testes de dessulfurização da pasta de baterias automotivas foram bastante satisfatórios, apresentando-se como uma rota hidrometalúrgica alternativa para a recuperação de chumbo na forma de carbonato de chumbo (PbCO_3). Como resultado do presente trabalho pode-se concluir que: a) nas melhores condições experimentais (temperatura de 45°C , concentração de 1,0M e tempo de lixiviação de 120 minutos) foi possível obter 91% de solubilização de sulfato; b) a medida que aumenta a concentração do carbonato de sódio, aumenta a concentração de carbonato de chumbo no resíduo de lixiviação, obtendo-se um produto com teor de, aproximadamente, 95%; c) a decomposição do carbonato de sódio a partir de 45°C , resulta na diminuição da taxa de conversão $\text{PbSO}_4 / \text{PbCO}_3$.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a todos deste Centro de Tecnologia Mineral que contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, e ao Programa Institucional de Bolsa de Iniciação Científica - PIBIC / CNPq

BIBLIOGRAFIA

- 1) Francalanza, H., 'Coleta e Reciclagem de baterias de chumbo: problemas ambientais e perspectivas' *Seminário de reciclagem de Metais Não Ferrosos - São Paulo-SP* - out/2000
- 2) Marchetto, R. I., 'A Reciclagem de Chumbo no Brasil' *Seminário de reciclagem de Metais Não Ferrosos - São Paulo-SP* - out/2000
- 3) Arai, K. and Toguri, J.M., 'Leaching of Sulphate in Sodium carbonate solution'. *Hydrometallurgy*, 12 (1984): 49-59
- 4) Mello Silva, L., Pinheiro, A. P., Trindade, R.E. 'Rota Hidrometalúrgica para a recuperação de chumbo de sucata de baterias automotivas' - jul/1999
- 5) Gong, Y., Dutrizac, J.E. and Chen, T.T. , 'The conversion of lead sulphate to lead carbonate in sodium carbonate media'. *Hydrometallurgy*, 28 (1992): 399-421
- 6) Chen, T.T. and Dutrizac, J.E. , 'The mineralogical characterization of lead acid battery paste'. *Hydrometallurgy*, 40 (1996) :175-199
- 7) Resolução CONAMA N°257, Diário Oficial 22.07.1999 Ofício N°1.012/99, 5p, 1999
- 8) Glinka, N., *General Chemistry*, (1970): 387-389