

Investigação de Rotas Hidrometalúrgicas para a Reciclagem de Chumbo de Baterias Automotivas.

Kenia Garrido Marques de Sousa

Bolsista de Iniciação Científica, Eng. Química, UERJ

Roberto Emery Trindade

Orientador, Eng. Metalúrgico, Ph.D

RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma revisão dos principais processos referentes à recuperação de chumbo metálico a partir de sucata de baterias automotivas. Além disso, é sugerida uma possível rota hidrometalúrgica para a reciclagem do chumbo. Neste caso, os testes serão realizados no CETEM em uma segunda etapa. Aspectos químicos e termodinâmicos desse processo são também revistos. São ainda destacadas vantagens e desvantagens do emprego de diversas rotas do processo e sugestões para trabalhos posteriores.

1. INTRODUÇÃO

O processo convencional de reciclagem de baterias automotivas, através da rota pirometalúrgica, vem sendo comprometido do ponto de vista ambiental, visto que leis mais rigorosas estão em vigor.[1] Essa rota utiliza equipamentos de grande porte que eliminam quantidade considerável de particulados de chumbo e gases tóxicos, como o dióxido de chumbo (SO_2) emitidos na atmosfera e no ambiente de trabalho.

As soluções desse problema requerem a aplicação de uma tecnologia mais limpa, com a minimização dos resíduos gerados, economia de energia e um desenho do produto que permita sua reciclagem posterior ao seu uso.[1]

No Brasil, pelo menos duas empresas empregam a rota pirometalúrgica para a reciclagem de chumbo de baterias automotivas (sem contar, evidentemente, empresas menores não cadastradas - as chamadas "fundo de quintal" - cujas contribuições para a poluição ambiental não são conhecidas). No entanto, a instalação de tais usinas cadastradas requer elevado investimento de capital, por envolver equipamentos de grande porte, como britadores, correias transportadoras, separadores pneumáticos, forno de revérbero, de refino, lingoteiras etc. Esse custo impede a instalação de

fábricas em locais onde o número de baterias a serem recicladas não justificaria o investimento.

O desenvolvimento de uma rota hidrometalúrgica não poluidora, cujos custos de implementação normalmente são bem inferiores à pirometalúrgica, poderá estimular a instalação de usinas modulares adaptadas à localidade com menor número de veículos. Isso concorrerá para a diminuição de poluentes derivados de chumbo, e também para o aumento da produção nacional desse metal, cuja produção primária no Brasil é inexistente.

2. OBJETIVO

Fazer um levantamento da tecnologia disponível de reciclagem de chumbo de baterias automotivas, ressaltando as principais rotas já existentes no Brasil e no mundo. Identificar uma possível (ou possíveis) rota hidrometalúrgica do processo.

São sugeridos testes exploratórios, em escala de laboratório, para a verificação da viabilidade tecnológica tendo como linha mestra a implementação de usinas modulares de fácil operação, baixo custo e níveis menores de poluição.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Descrição da bateria automotiva

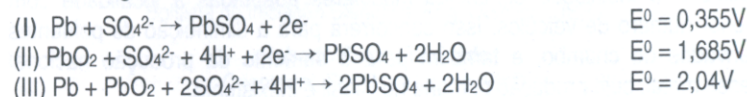
Uma bateria ácida de chumbo constitui-se num sistema eletroquímico, onde ocorrem reações capazes de fornecer energia elétrica.

Na bateria de veículos de passeio existe uma série de placas: as positivas, anodo, constituídas por placas de chumbo (Pb) retangulares de aproximadamente 14,4 x 9,7 cm, cujas grades são preenchidas com chumbo esponjoso, e as negativas, catodo, constituídas por placas de forma e tamanho semelhantes, cobertas com dióxido de chumbo (PbO_2). Estas grades são constituídas de chumbo - antimoniado.

3.2 Funcionamento de uma bateria

Durante o processo de geração de corrente elétrica na bateria, o chumbo esponjoso é oxidado a Pb^{2+} , o qual reage com SO_4^{2-} do eletrólito formando sulfato de chumbo PbSO_4 , que é insolúvel e adere às paredes ou se deposita no fundo da bateria. O dióxido de chumbo (PbO_2) é reduzido a Pb^{2+} que da

mesma forma reage com SO_4^{2-} , precipitando também PbSO_4 nas placas e na base da bateria. À medida que a bateria se descarrega, o ácido sulfúrico (H_2SO_4) vai sendo removido do eletrólito, cuja densidade, em consequência, diminui. Isso porque são consumidos 2 moles do ácido para a formação de 2 moles de água, como mostra a reação (III):



A bateria de chumbo pode ser recarregada pelo sentido inverso da corrente contínua, de acordo com a reação:



Vale ressaltar que o chumbo sofre variações de estados de oxidação nas duas placas: PbO_2 é o oxidante, pois se reduz ($\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$) e o Pb é o redutor, pois se oxida ($\text{Pb}^0 \rightarrow \text{Pb}^{2+}$).

De acordo com a literatura (vide Tabela 1), o sulfato de chumbo é o produto de maior percentagem encontrado no fim da vida útil da bateria ácido-chumbo.[2] Isto porque as placas de chumbo e dióxido de chumbo reagem com o ácido formando sulfato de chumbo, o qual se encontra na forma pastosa.

Tabela 1 - Componentes Principais da Pasta da Bateria Ácida de Chumbo

MATERIAIS	% PESO
PbSO_4	64
PbO_2	40
Pb	2
Outros	4

Fonte: Lead-Zinc'90.[2]

Assim sendo, daremos maior importância à recuperação do chumbo a partir dessa pasta.

As Figuras 1 e 2 apresentam a aparência de materiais encontrados na bateria ácido de chumbo:

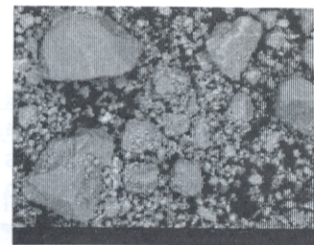


Figura 1 - Pasta da bateria ácida de chumbo (MEV)

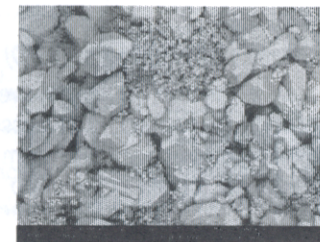


Figura 2 - Cristais de chumbo encontrados na pasta (MEV)

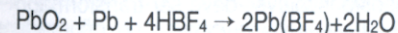
3.3 Resumo dos Principais Processos Hidrometalúrgicos

3.3.1 RSR Process (1970/1980)

Prengaman e McDonald [2] desenvolveram um processo para converter a pasta em chumbo metálico através da eletrorecuperação. Neste processo o PbSO_4 é lixiviado com carbonato de amônio, produzindo PbCO_3 que é solúvel no ácido e sulfato de amônio. Para solubilizar o chumbo encontrado na pasta, utiliza-se H_2SiF_6 (ácido fluorsilícico) ou HBF_4 (ácido fluorbórico) como eletrólito.

3.3.2 Engitec Process [3]

O Engitec consiste num processo de quebra da bateria, separação das várias frações, dessulfurização da pasta com Na_2CO_3 e NaOH para produzir Na_2SO_4 . Posteriormente é feita a lixiviação com HBF_4 , como mostra a reação abaixo:



3.3.3 Ginatta Process

Ginatta [3] investigou o processo de eletrorecuperação do chumbo da solução. O processo utiliza adições de cobalto no eletrólito numa quantidade de 200 ppm. Isto faz com que o O_2 seja liberado impedindo a degradação do anodo de grafite.

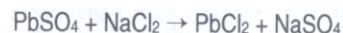
3.3.4 Bureau of Mines Process (1980)

Cole, Lee e Paulson [4] desenvolveram um tratamento para a pasta da bateria ácida de chumbo. O processo é similar ao RSR, porém durante a eletrorrecuperação do PbCO_3 com H_2SiF_6 são adicionadas pequenas quantidades de fósforo no eletrólito para reduzir a formação de PbO_2 no anodo

Soto e Toguri [5] discutiram também um processo hidrometalúrgico, no qual, para a reciclagem de baterias de chumbo, baseiam-se em converter o sulfato de chumbo em carbonato de chumbo com a adição de carbonato alcalino.

3.3.5 Placid Process

Processo descrito por Lorenzo e Nogueira [6] que utiliza uma solução de cloreto de sódio levemente ácida com HCl, de acordo com a reação:



O chumbo é recuperado a partir dessa solução com evolução de gás cloro para a atmosfera.

4. SUGESTÃO PARA TESTES EXPERIMENTAIS

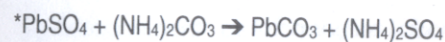
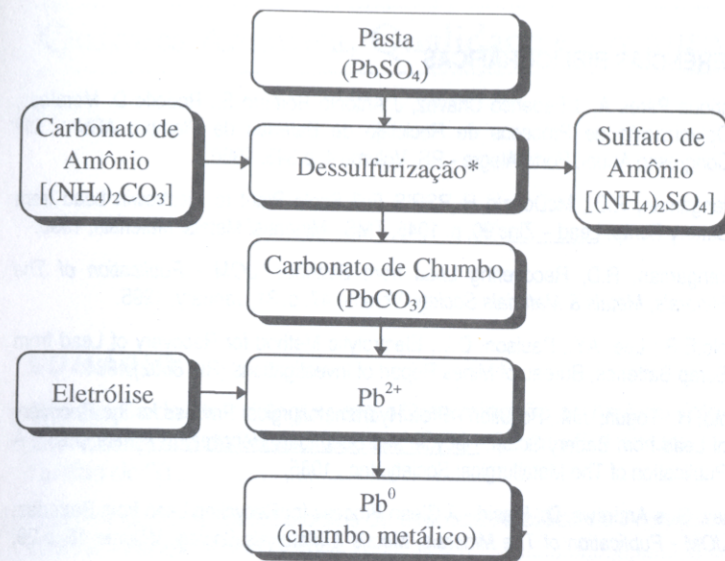
Inicialmente deve-se separar o plástico da parte metálica, tomando-se o cuidado de neutralizar o ácido remanescente.

Separação de toda parte metálica na qual encontrar-se-ão aproximadamente 64% de sulfato de chumbo como descrito na Tabela 1.

Como o sulfato de chumbo é um composto insolúvel, deve ser transformado na sua forma solúvel, que é o carbonato de chumbo (PbCO_3).

Posteriormente, solubilizar o carbonato de chumbo em ácido nítrico (HNO_3) ou ácido fluorsilícico (H_2SiF_6), para que haja Pb^{2+} em solução, podendo assim recuperar o chumbo metálico (Pb^0) através da eletrólise.

A Figura 3 apresenta o fluxograma de um possível processo hidrometalúrgico para a reciclagem de baterias.



5. CONCLUSÕES

Nenhum dos processos hidrometalúrgicos citados está em escala comercial de operação. Além disso, o processo pirometalúrgico possui uma tecnologia já estabelecida no mercado de reciclagem do chumbo. A eletrorrecuperação apresenta algumas dificuldades que devem ser superadas, como: prevenir a deposição de PbO_2 no anodo para que não seja interrompido o processo de recuperação do chumbo metálico, e utilização de um anodo que não se deteriore com uso do eletrólito, entre outras. No entanto, a rota hidrometalúrgica implica menor geração de poluentes, além de menor custo de capital inicial e operacional. O desenvolvimento dessa tecnologia merece, portanto, ser investigado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Enrique Péres A, J Federico Chávez, J Antonio Romero S., Rodolfo D. Morales , Optimización de Procesos de Reciclaje de Baterías de Plombo, ABM - 51º Congresso Anual, Porto Alegre - RS, Volume 4, p.343, 1996.
2. Prengaman, R.D.; McDonald H.,RSR'S Full Scale Plant to Electrowin Lead from Battery Scrap, Lead ~ Zinc'90, p. 1045, TMS - Minerals/ Metals/ Materials, 1990.
3. Prengaman, R.D, Recovering Lead from Batteries, *JOM - Publication of The Minerals, Metals & Materials Society*, Volume 47, p. 31, January, 1995.
4. Cole,E.R.; Lee, AY., Paulson, D.L., Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries, Bureau of Mines Report of Investigations (RI - 8602),1981.
5. Soto, H., Toguri, J.M., Pollution - Free Hydrometallurgical Process for the Recovery of Lead from Battery Scrap, Recycle and Secondary Recovery of Metals, p.257, A Publication of The Metallurgical Society, Inc., 1985.
6. Díaz, G. e Andrews, D., Placid - A Clean Process for Recycling Lead from Batteries, *JOM - Publication of The Minerals, Metals & Materials Society*, Volume 48, p.29, January, 1996.

SUMÁRIO

Otimização de Metodologia para a Determinação de Arsênio Total por Polarografia de Pulso Diferencial (DPP) – Renata Guimarães Quelha de Sá	161
Normalização de Metodologias de Química Analítica de Interesse do CETEM – Renata Pinho Gomes.....	169
O Gerenciamento de Informações Laboratoriais no Departamento de Química Analítica do CETEM – Renato Simões de Carvalho.....	176