
CEMENTAÇÃO DE CHUMBO EM FERRO: AVALIAÇÃO DE UM PROCESSO ALTERNATIVO PARA RECICLAGEM DE BATERIAS AUTOMOTIVAS

Moisés J. Cipriano*
Sônia B. Faldini**
Ricardo M. Leal Neto***

Resumo

A reciclagem de baterias automotivas é um processo industrial de grande importância, pois, além de evitar que o chumbo (principal material utilizado na fabricação dessas baterias) tenha um descarte inadequado, constitui-se em uma fonte importante desse metal. Entretanto, o processo atual de reciclagem traz sérios problemas ambientais, levando a inúmeras pesquisas para processos alternativos ambientalmente corretos. Uma dessas pesquisas propõe como alternativa a cementação (adesão) do chumbo a partículas de ferro. Este estudo visa avaliar esse processo, modificando um de seus parâmetros, e o efeito dessa alteração.

Palavras-chave: Cementação, chumbo e ferro, baterias automotivas.

* Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

** Universidade Presbiteriana Mackenzie (UPM).

*** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (Ipen).

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, os processos ditos sustentáveis ganharam notória relevância com o desenvolvimento, por parte da sociedade, de uma consciência ambiental. As pessoas tendem a consumir bens e serviços que não sejam agressivos à natureza e à sua saúde. Diante disso, as empresas visam cada vez mais desenvolver produtos que satisfaçam esse anseio dos seus consumidores.

Com as baterias automotivas não é diferente. A bateria chumbo-ácido é o acumulador de energia mais utilizado para fins industriais e automotivos, e atualmente é fabricada e comercializada em todos os continentes. Os principais materiais constituintes de uma bateria chumbo-ácido são: o chumbo (e seus compostos) e o eletrólito, que é uma solução aquosa de ácido sulfúrico (SANHUEZA, 2007).

O chumbo é um metal cinza-azulado, brilhante, mole, maleável, inodoro e insolúvel em solventes orgânicos. Por se tratar de um metal pesado tóxico, a sua disposição em lixões ou em aterros sanitários traz grandes riscos à saúde humana (KREUSH, 2005).

A produção de chumbo se dá de duas maneiras: a primeira delas, dita produção primária, tem origem na extração mineral do metal. A segunda, apropriadamente chamada de fonte secundária, se dá pela recuperação de chumbo mediante processos de reciclagem e refino (BIGÉLLI, 2005).

A maior parte do chumbo mundialmente produzida é consumida na produção de baterias (ILZSG, 2009), como pode ser constatado no Gráfico 1, especialmente baterias automotivas. Conseqüentemente, as baterias se tornaram a maior fonte de matéria-prima secundária para a obtenção de chumbo metálico. As grades têm mais de 70% de chumbo metálico, superando até 90% em muitas aplicações. A parte residual é complexa, sendo composta por mais de 50% de $PbSO_4$. Contém também PbO_2 , $PbO(SO)_4$ e Pb metálico (CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL, 2003).

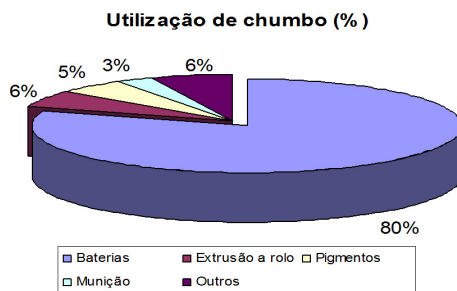


Gráfico 1 Apresentação da utilização do chumbo.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Assim, torna-se evidente a importância da reciclagem desse produto, tanto econômica como ambientalmente, haja vista que é um processo realizado há bastante tempo. Entretanto, em razão das restrições cada vez mais rígidas impostas pela legislação, com o intuito de preservar o meio ambiente, o processo atual de reciclagem de baterias, chamado de processo pirometalúrgico, tem encontrado uma grande dificuldade para se adequar a essas exigências. A rota pirometalúrgica de reciclagem de baterias automotivas utiliza fornos que liberam gases SO_x e particulados de chumbo para a atmosfera, o que causa muitos problemas ambientais. Além do mais, é gerada como subproduto uma lama metálica que corresponde a 25% da quantidade de chumbo produzida (SANHUEZA, 2007).

Cientistas ao redor do mundo estudam meios alternativos de recuperação do chumbo presente em baterias automotivas exauridas, por meio de processos hidrometalúrgicos. Um desses métodos é o que visa à cementação do chumbo em micropartículas de ferro, pó de ferro (VOLPE et al., 2009). O termo cementação, nesse processo, deve ser considerado como a adesão do chumbo à superfície do pó de ferro.

Para promover a cementação de Pb em Fe, Volpe et al. (2009) utilizaram soluções de acetato de ureia para solubilizar a massa proveniente das baterias a serem recicladas e a essas soluções adicionaram diferentes substratos de ferro (pregos, lâminas e pó) como agentes de redução. Em certas condições de funcionamento, a conversão dos compostos de chumbo da bateria em chumbo metálico chegou a 99,7%, sendo, portanto, um método muito interessante industrialmente. Esses resultados foram obtidos utilizando pó de ferro como agente redutor.

O intuito deste estudo foi avaliar a influência da granulometria das partículas de pó de ferro no rendimento da reação de cementação.

Para qualquer que seja o método de reciclagem, a etapa inicial do processamento, que é a separação dos componentes da bateria, é basicamente a mesma e se dá da seguinte forma: a tampa é separada da caixa utilizando uma serra, e o eletrólito é drenado e recolhido em um reservatório adequado (de onde vai para uma unidade que o reciclará). Após essa etapa, as placas de chumbo são retiradas da caixa da bateria e encaminhadas para o processo de reciclagem. As tampas e as caixas de plástico são enviadas a uma unidade especializada em reciclagem de polipropileno (KREUSCH, 2005). Na etapa de preparação da massa proveniente de sucatas de baterias para a realização deste estudo, foi verificada a ocorrência de uma reação espontânea entre os materiais presentes nas placas de baterias, que será detalhada mais adiante.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para este estudo, realizou-se uma série de etapas distinta: a obtenção e preparação da massa proveniente de sucatas de baterias, a solubilização e posterior processo de cementação da massa oriunda das sucatas, a fusão do chumbo cementado e a separação do chumbo fundido do pó de ferro.

2.1 Preparação da massa proveniente de sucatas de baterias

As baterias utilizadas para preparação da massa foram recebidas na forma que foram deixadas no ponto de venda após o descarte, ou seja, sem danos físicos. O primeiro passo foi retirar todo o eletrólito contido nelas. A seguir, com o auxílio de uma serra de fita, as tampas das baterias foram extraídas, tendo-se então acesso ao material constituinte das placas.

As placas retiradas das baterias apresentavam-se com o aspecto pastoso, muito umedecido, já que a extração do eletrólito não foi completa. Por isso, foi necessária a realização de um procedimento para neutralizar o ácido sulfúrico residual presente no material, uma vez que a presença desse ácido durante a reação de cementação poderia causar a oxidação do ferro, inviabilizando o processo. Dois métodos diferentes foram avaliados: a lavagem com água e a utilização de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH).

Na lavagem com água, 300 g de massa constituída de placas positivas e placas negativas, em proporções mássicas equivalentes, foram adicionados sobre um funil com papel de filtro. Água destilada foi então despejada, em porções com volume de 100 mL, sobre a massa e, por ação da gravidade, passava pela massa removendo o eletrólito residual por arraste. Em seguida, o pH da água que passou por entre a massa foi verificado com a utilização de papel indicador de pH.

Para a neutralização com NaOH, uma solução com concentração 1 molar de hidróxido de sódio foi introduzida em uma pipeta graduada e, em seguida, pipetada em um béquer, o qual continha 500 g de massa composta de placas positivas e placas negativas, novamente em proporções mássicas equivalentes, 400 mL de água destilada e algumas gotas de fenolftaleína. Utilizou-se fenolftaleína para verificar a mudança de pH ácido para básico.

Os resultados obtidos nesses dois métodos são discutidos no tópico “Resultados e discussões”. Porém, vale ressaltar que foi necessário realizar ensaios exploratórios, por motivos que serão expostos no tópico citado.

2.2 Solubilização da massa com compostos de chumbo

O preparo da solução de acetato de ureia foi feito em um béquer de 1.000 mL, obedecendo à seguinte relação: 200 g de ureia dissolvidos lentamente em uma solução contendo 187 mL de água destilada e 69 mL de ácido acético glacial de maneira que o pH da solução ficasse entre 3 e 4.

O pó de ferro foi submetido ao processo de moagem energética. As moagens foram realizadas com pó de ferro (Fe), inicialmente peneirado e separado por granulometria. Prepararam-se alguns conjuntos de moagem, cada um contendo fatores de moagem específicos, com a finalidade de diminuir o tamanho dos grãos. O pó utilizado na moagem foi o de +200 mesh. As granulometrias utilizadas nas reações de cementação foram: + 200 mesh, + 325 - 200 mesh e - 325 mesh.

No balão volumétrico, adicionaram-se de uma só vez, nesta ordem, a massa proveniente das baterias exauridas, a solução de ureia acetato e o pó de ferro. Na atmosfera do interior do balão, foi introduzido, com o auxílio de uma bomba, gás nitrogênio, através de um dos furos da rolha que fecha a boca do balão. O gás foi utilizado para evitar a oxidação do pó de ferro. No outro furo, ligou-se uma mangueira para realização do processo de purga dos gases gerados. Mergulhou-se a mangueira em água contida em um béquer.

2.3 Cementação do chumbo

O balão foi aquecido até temperaturas por volta de 105 °C, imerso parcialmente em banho de glicerina. A temperatura foi monitorada constantemente. Ao todo, foram realizadas cinco reações de cementação distintas. Duas com o propósito de verificar qual a relação entre massa de bateria e massa de pó de ferro mais adequada. As outras três serviram para avaliar o efeito do tamanho das partículas do pó de ferro no rendimento da reação. A Figura 1 apresenta a fotografia do instrumental montado para a reação, durante a realização desta.



Figura 1 Reação de cementação.

Fonte: Elaborada pelos autores.

2.4 Fusão do chumbo cementado

Após a realização dessas reações, o material do interior do balão foi filtrado, utilizando um funil de Buchner ligado a uma bomba de vácuo. O material foi novamente pesado e, em seguida, aquecido em cadinho de metal com aquecimento de bico de Bunsen até temperaturas próximas a 450 °C, conforme a Figura 2, temperatura suficientemente alta para fundir o chumbo cementado ao pó de ferro.

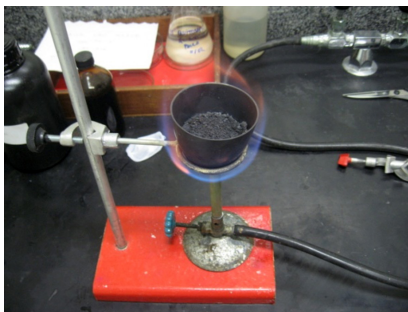


Figura 2 Fusão do chumbo cementado.

Fonte: Elaborada pelos autores.

2.5 Separação do chumbo fundido do ferro

O material foi novamente pesado, e, em seguida, realizou-se uma tentativa de separação do chumbo do pó de ferro, utilizando um ímã. O chumbo, diferentemente do ferro, não é magnético, daí a possibilidade de se realizar uma separação magnética.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para uma melhor compreensão, os resultados dos experimentos realizados estão divididos em duas partes: a preparação da massa para a reação de cementação e a influência da granulometria do pó de ferro nela.

3.1 Preparação da massa de sucatas de baterias

Para a escolha do método para neutralização do ácido, consideraram-se critérios como tempo gasto com o procedimento e a quantidade de material necessário para a

neutralização. Na lavagem com água, não foi possível concluir o experimento, já que a falta de uma bomba de vácuo causou um atraso na sua realização, não sendo possível chegar ao pH desejado, igual a 7 (neutro). De qualquer maneira, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 1, junto aos resultados da neutralização com solução de hidróxido de sódio.

TABELA 1

Resultados do método de neutralização do ácido

Água (mL)	100	200	300	400	500	600	700
pH	0	1	3	3	4	4	5
Solução NaOH (mL)	0	10	20	30	32	33	
pH	0	1	1	5	7	8	

Fonte: Elaborada pelos autores.

Como não foi possível a realização do teste de lavagem com água até atingir o pH desejado, o procedimento foi realizado novamente, três semanas após o primeiro teste, sob as mesmas condições, mas agora com a utilização de bomba de vácuo para acelerar o processo. E, já nos primeiros 100 mL de água destilada adicionada, o pH encontrado foi 6. Esse resultado, comparado ao resultado do teste anterior, que nos 100 mL iniciais apresentava um pH igual a zero, indicou que a massa de bateria que ficou guardada durante esse período reagiu de alguma maneira e reduziu muito a quantidade de ácido presente no material, já que o ácido sulfúrico não é volátil e, portanto, não poderia simplesmente ter evaporado. Por isso, foi necessária a realização de um ensaio exploratório com o propósito de identificar o motivo dessa variação de pH e qual reação ocorreu para consumir o ácido sulfúrico. O ensaio exploratório e seu resultado são descritos a seguir.

3.1.1 Ensaio exploratório

Foram preparados três béqueres de 100 mL cada, cujo conteúdo está relacionado na Tabela 2. Vale ressaltar que esse ensaio foi realizado com o intuito apenas de buscar compreender qual reação ocorreu no material que ficou em repouso, ou seja, apenas com uma preocupação qualitativa e não quantitativa.

TABELA 2

Conteúdo dos béqueres do ensaio exploratório

Béquer 1	Béquer 2	Béquer 3
1,0 g de PbO ₂	1,0 g de PbO ₂	1 barra de Pb (29,669 g)
50 mL de ácido sulfúrico 5%	1 barra de Pb (27,127 g)	50 mL de ácido sulfúrico 5%
50 mL de água destilada	50 mL de ácido sulfúrico 5%	50 mL de água destilada
	50 mL de água destilada	50 mL de água destilada

Fonte: Elaborada pelos autores.

Esses béqueres foram deixados em repouso em contato com a atmosfera, e, em certos intervalos de tempo, realizaram-se medições de pH das soluções contidas em cada um deles, utilizando para tal o papel indicador de pH. A variação do pH em razão do tempo para cada béquer está disposta no Gráfico 2.

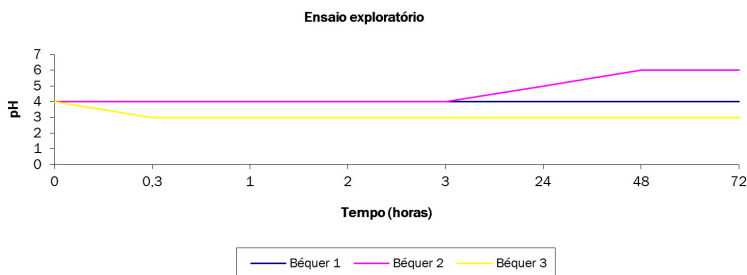


Gráfico 2 Evolução do pH em razão do tempo.

Fonte: Elaborado pelos autores.

Com base nas medições de pH efetuadas, pode-se verificar que, no béquer 2, cujo conteúdo é de chumbo metálico e dióxido de chumbo, além, é claro, de água e ácido sulfúrico, ocorreu uma reação química que consumiu íons H⁺, dando origem a PbSO₄, que pôde ser visualmente comprovado, já que apresentou a formação de um pó branco, característico desse composto.

3.2 Reação de cementação

Para avaliar a proporção mássica adequada das massas provenientes de sucatas de baterias e do pó de ferro, realizaram-se duas reações de cementação.

Na primeira delas (reação A), adicionaram-se a solução de acetato de ureia previamente preparada, 50,147 g de massa de bateria e 50,100 g de pó de ferro. A temperatura da reação foi mantida entre 105 e 110 °C e o tempo total do processo foi de 150 minutos. Em intervalos de 30 minutos, foram retiradas pequenas alíquotas da solução

contida no balão, a fim de avaliar, por meio de espectro de absorção atômica, a concentração de íons de Pb na solução.

A segunda reação (reação B) foi preparada com excesso de massa proveniente de sucatas em relação à massa de pó de chumbo (70,077 g de massa de bateria e 25,050 g de pó de ferro). As variáveis tempo e temperatura de reação foram mantidas. Porém, a retirada das alíquotas da solução contida no balão foi realizada apenas no início da reação (t_0) e no final dela (t_f). Essa mudança foi empregada para evitar a oxidação do ferro durante o processo de cementação, que foi observado na primeira reação. Os resultados do espectro de absorção atômica das amostras das duas reações encontram-se na Tabela 3.

TABELA 3

Reações com diferentes proporções mássicas de material das placas e pó de ferro

Reação	Concentração de íons Pb (mg/l)					
	t = 0 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 90 min	t = 120 min	t = 150 min
A	-	720,83	60,44	3,94	1,85	1,45
B	3083,00	-	-	-	-	384,4

Fonte: Elaborada pelos autores.

Uma terceira reação seria realizada com excesso de pó de ferro em relação à massa proveniente das sucatas de baterias, mas, em razão do excelente resultado da primeira reação, na qual a redução de íons Pb na solução foi de aproximadamente 99%, optou-se pela utilização de uma relação de 50% de material de sucatas (em massa) e 50% de pó de ferro.

Para avaliar a influência da granulometria do pó de ferro na reação de cementação, realizaram-se outras três reações químicas (1, 2 e 3) utilizando pós com tamanhos de partículas diferentes. Novamente, foi utilizado como parâmetro às concentrações iniciais e finais para cada reação, uma vez que a separação do chumbo do pó de ferro poderia ser ineficiente e, portanto, não conclusiva. A Tabela 4 traz maiores informações sobre essas reações.

TABELA 4

Composição das reações de cementação

Reação	Granulometria do pó de ferro	Massa de bateria (g)	Massa de pó de ferro (g)
1	+ 200 mesh	50,127	50,010
2	-200 +325 mesh	50,165	50,004
3	- 325 mesh	50,130	50,007

Fonte: Elaborada pelos autores.

As reações foram realizadas obedecendo aos critérios anteriores. A Tabela 5 compara as concentrações iniciais e finais de cada uma dessas reações.

TABELA 5

Redução percentual de íons de chumbo nas reações com diferentes do pó de ferro

Reação	Concentração inicial (mg/L)	Concentração final (mg/L)	Redução
1	1810,00	4,77	99,74%
2	1698,00	4,28	99,75%
3	1780,00	53,00	97,02%

Fonte: Elaborada pelos autores.

Apenas na reação 3, em que foi utilizado o pó com a granulometria mais fina, não houve uma redução aproximada de 100%, ficando o índice próximo de 97%.

A etapa subsequente seria a separação magnética do chumbo do pó de ferro, porém os resultados obtidos nesse processo não foram suficientemente satisfatórios para a apuração de resultados apropriados. Os motivos desses problemas serão apropriadamente abordados no próximo tópico, que trata das conclusões.

4 CONCLUSÃO

A observação da ocorrência de uma reação espontânea entre os materiais ativos das baterias, resultando na formação de $PbSO_4$ e na liberação de gás H_2 , pode ser aplicada a qualquer outro método de reciclagem de baterias, até mesmo no processo pirometalúrgico atual, já que neste também são utilizados substratos de ferro como agente redutor, e, conseqüentemente, o ácido sulfúrico acelera o processo de oxidação do ferro.

Com relação à reação de cementação propriamente dita, o processo mostrou-se bastante eficiente, o que pode ser comprovado pela avaliação da concentração de íons de chumbo nas soluções das cinco reações químicas realizadas. Em quatro delas, a diminuição de íons Pb do início para o fim da reação chegou muito perto de 100%. A única reação em que não se obteve esse valor foi aquela em que foi adicionado um excesso de massa proveniente das baterias. Portanto, ficou evidente que a proporção adequada entre a massa com o material das baterias e a massa de pó de ferro deveria ser de 50% para cada uma.

A granulometria do pó de ferro mostrou pouca influência nas reações de cementação. Como pode ser observado, a queda na presença de íons de chumbo foi pratica-

mente a mesma nas três reações realizadas. A reação 3 apresentou um índice um pouco abaixo das outras duas (cerca de 3%). Essa diferença é demasiadamente pequena para concluir que um pó mais fino reduz o rendimento da reação. Algum fator externo pode ter interferido nesse resultado, como variações na temperatura ou agitação magnética inadequada durante a reação.

O principal problema encontrado para a realização deste trabalho foi a separação do chumbo fundido do pó de ferro, após o processo de fusão. Embora uma parte do chumbo tenha coalescido, uma porção significativa ficou separada em pequenos grãos, de diversos tamanhos, espalhados entre o pó de ferro. A separação com ímã não se mostrou eficiente, já que muitas dessas partículas, especialmente as menores, foram arrastadas pelo pó de ferro atraído pelo magnetismo. Uma possível solução para esse problema seria inserir um agitador durante a fusão, no cadinho, o que não foi possível realizar em razão das limitações técnicas.

CEMENTATION OF LEAD IN IRON: EVALUATION OF AN ALTERNATIVE PROCESS FOR RECYCLING OF AUTOMOTIVE BATTERIES

Abstract

The car battery recycling is an industrial process of great importance, because in addition to prevent the lead (main material used in the manufacture thereof) has an inadequate disposal, constitutes an important source of this metal. However, the actual process of recycling bring severe environmental problems, leading to numerous studies for environmentally right alternative processes. One of these studies predicts as an alternative the cementation (accession) of lead particles in iron. This study aims to evaluate this process by modifying one of its parameters and evaluate the effect of this amendment.

Keywords: Cementation, lead and iron, automotive batteries.

REFERÊNCIAS

BIGÉLLI, E. M. *Utilização de escória de chumbo em massa cerâmica vermelha*. 2005. 205 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

CETEM – Centro de tecnologia mineral. 2003. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/artigos_tecnicos.htm>. Acesso em: 10 abr. 2009.

ILZSG – International Lead and Zinc Study Group. 2009. Disponível em: <<http://www.ilzsg.org/static/home.aspx?from=1>>. Acesso em: 3 mar. 2009.

KREUSCH, M. A. *Avaliação com propostas de melhoria do processo industrial de reciclagem do chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada*. 2005. 115 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)–Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SANHUEZA, A. E. C. *Desenvolvimento na indústria de acumulação de energia em baterias chumbo-ácido: processos alternativos para recuperação de chumbo*. 2007. 121 p. Tese (Doutorado em Ciências e Tecnologia de Materiais)–Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho, Bauru, 2007.

Contato

Moisés J. Cipriano
e-mail: moiseseci@uol.com.br