

## RECICLAGEM DE BATERIAS CHUMBO-ÁCIDO: UMA ANÁLISE TERMODINÂMICA\*

Leonardo Henrique Gomes<sup>1</sup>  
Nestor Cezar Heck<sup>2</sup>

### Resumo

No Brasil não existe produção de chumbo primário, sendo todo ele oriundo da reciclagem de materiais residuais e sucatas, principalmente dos resíduos das baterias chumbo-ácido. O processo padrão de reciclagem de chumbo no Brasil é o que utiliza um forno revérbero rotativo e o resíduo mais crítico da indústria de chumbo secundário é a escória. Para entender melhor o seu funcionamento e poder contribuir com o seu aprimoramento, é necessária a simulação do processo em parte ou no seu todo. As questões fundamentais da simulação termodinâmica do processo de produção de chumbo secundário pela reciclagem de baterias chumbo-ácido foram atendidas nesta análise, especialmente o nítido encadeamento entre as diferentes etapas propostas – fato que não é facilmente encontrado na literatura. O uso de diferentes fases tornou possível a simulação de cada uma delas, levando-se em conta as suas condições e particularidades, sendo possível, por exemplo, analisar os papéis do ferro e do sódio na eliminação do enxofre durante o processamento.

**Palavras-chave:** Baterias chumbo-ácido; Termodinâmica computacional; Reciclagem; Chumbo.

### RECYCLING OF LEAD-ACID BATTERIES: A THERMODYNAMIC ANALYSIS

### Abstract

In Brazil there is no production of primary lead, all of which comes from the recycling of waste materials and scrap, mainly from lead-acid batteries. The standard process for lead recycling in Brazil is one which uses a reverberatory rotary furnace and the most critical residue in the secondary lead industry is the slag. To better understand its operation and to contribute to its improvement, it is necessary to simulate the process in part or in its entirety. The fundamental questions of the thermodynamic simulation of the secondary lead production process by the recycling of lead-acid batteries were met in this analysis, especially the neat connection between the different steps proposed – a fact that is not easily found in the literature. The use of different phases made possible the simulation of each of them, taking into account their conditions and particularities, it being possible, for example, to analyze the roles of iron and sodium in the elimination of sulfur during processing.

**Keywords:** Lead-acid batteries; Computational thermodynamics; Recycling; Lead.

<sup>1</sup> *Quim. Ind., mestrando, PPGE3M, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.*

<sup>2</sup> *Eng. Met., Dr.-Ing, professor, DEMET/PPGE3M, Univ. Fed. do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.*

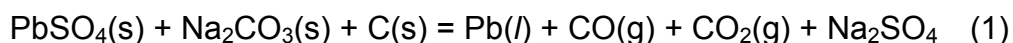
## 1. INTRODUÇÃO

O chumbo, empregado pelo Homem há pelo menos 5 000 anos, continua sendo um metal muito utilizado hoje em dia: o seu consumo mundial situa-se na sexta posição dentre os metais básicos (Fe > Al > Mn > Cu > Zn > Pb). Esse consumo deve continuar aumentando uma vez que o chumbo utilizado em algumas aplicações como, por exemplo, baterias, sob o ponto de vista econômico ainda não tem um substituto viável – seja um outro metal ou uma tecnologia. As principais aplicações do chumbo são: baterias (71% do consumo total) que continua a crescer devido ao aumento da produção da frota de veículos automotores; pigmentos de tinta (12%); produtos extrudados (7%); munições (6%) e revestimento de cabos elétricos (3%) [1].

No Brasil não existe produção de chumbo primário, sendo todo ele oriundo de reciclagem de materiais residuais e sucatas, principalmente dos resíduos das baterias chumbo-ácido. Além dos materiais poliméricos e da solução de ácido sulfúrico, as baterias são constituídas por chumbo metálico, óxido e sulfato de chumbo.

O processo padrão de reciclagem de chumbo no Brasil é o que utiliza um forno revérbero rotativo e o resíduo mais crítico da indústria de chumbo secundário, a escória, é classificada como *resíduo perigoso* segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Na falta de opções mais adequadas ela tem como destino final a sua disposição em aterros para resíduos industriais perigosos [2].

O processo de reciclagem pode ser imaginado simplificadaamente como sendo a redução dos óxidos de chumbo contidos no sulfato pelo carbono de redutores sólidos (de baixa reatividade) e a captura do enxofre pelo sódio (adicionado ao processo na forma de carbonato de sódio), Reação (1):



esta reação ressalta a inexistência de SO<sub>2</sub> nas emissões gasosas e a obtenção de chumbo bruto no estado líquido – por causa da temperatura elevada. A carga do forno é aquecida pela chama da combustão de gás natural ou de outro combustível gasoso (diretamente ou pela reverberação do calor nos refratários do forno rotativo).

Este processo também pode ser acompanhado por meio de um diagrama de Kellogg (diagrama de áreas de predominância) simplificado, **Figura 1** [3]. Observa-se que, partindo-se do sulfato de chumbo (contido nas baterias) deve-se abaixar tanto a pressão parcial do oxigênio (usando-se o carbono) quanto a pressão parcial de SO<sub>2</sub> (usando-se o sódio) para se atingir a área onde o chumbo líquido é estável.

O processo real tem maior complexidade e, nele, o chumbo líquido obtido na redução tem um teor elevado de enxofre; para eliminá-lo faz-se inicialmente o uso do elemento ferro. A adição de ferro (sob a forma de sucata de aço) traz a composição do sistema (Fe-S-Pb) para um ponto no qual há uma ‘lacuna de miscibilidade’ (*miscibility gap*), **Figura 2** [4]. O líquido separa-se em dois, um de elevado teor de chumbo (chumbo líquido) e outro com uma composição praticamente binária, Fe-S (matte).

A matte, na sequência, se oxida transformando-se gradativamente em escória enquanto que o enxofre vai sendo capturado pelo Na e acaba também na escória.

O chumbo, coletado no fundo do forno, ainda passará por um processo de refino antes da sua solidificação e comercialização.

A motivação para este trabalho pode ser encontrada no baixo número de artigos abordando o processo na literatura e na possibilidade de se fazer uma contribuição para a melhoria do processo de reciclagem de chumbo em forno revérbero rotativo, com matéria-prima proveniente da reciclagem de baterias chumbo-ácido.

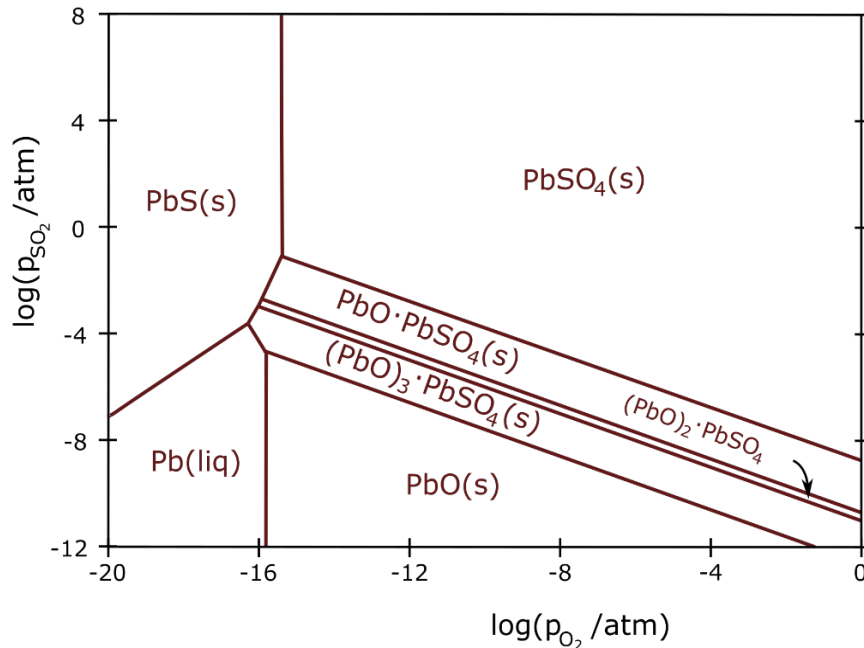


Figura 1. Diagrama de áreas de predominância (diagrama de Kellogg) para o chumbo (esquemático) [3]

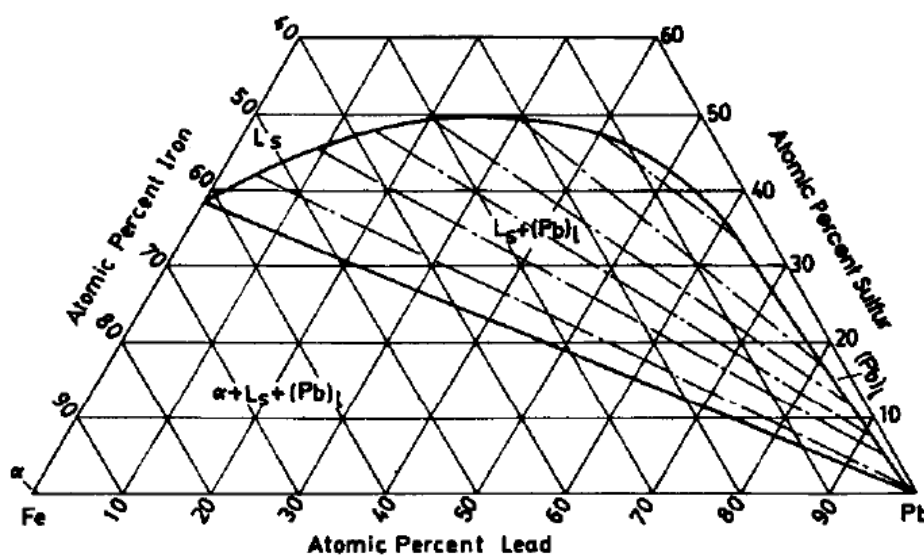


Figura 2. Diagrama ternário Fe-S-Pb à 1200 °C mostrando a região da 'lacuna de solubilidade' [4]

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para realizar a análise termodinâmica do processo de reciclagem do chumbo usou-se uma ferramenta termodinâmica computacional comercial denominada FactSage.

As seguintes bases de dados foram empregadas nas simulações: FactPS, FToxid e FTmisc, todas do grupo canadense Thermfact.

Para maior detalhamento, ver a parte final da seção de Resultados e Discussão.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de reciclagem do Pb das baterias chumbo-ácido se dá por batelada e num forno rotativo, o que dificulta de certo modo a simulação do processo, uma vez que o tempo também é uma variável; contudo, existem regiões onde certas etapas podem ser localizadas prioritariamente.

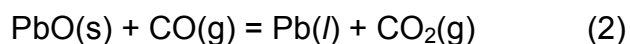
A carga se constitui basicamente de chumbo metálico, óxido e sulfato de chumbo. Adiciona-se à matéria-prima um redutor sólido (carvão antracítico ou coque de petróleo) e ferro metálico (sucata de aço, tipicamente na forma de cavacos). Também adiciona-se sódio, na forma de carbonato de sódio – por razões de custo.

### 3.1 Etapa de redução

Nessa etapa, o material que dá entrada no processo, e que se constitui de diversos compostos estequiométricos de chumbo (e do próprio chumbo metálico), é afetado em maior ou menor grau pela atmosfera redutora (gerada em torno das partículas do redutor), dependendo da sua composição química.

O *óxido de chumbo*, nessas condições, será facilmente reduzido tendo-se em vista que o chumbo é um metal relativamente nobre, ou seja, até atmosferas pouco ricas em CO (e ricas em CO<sub>2</sub>) conseguem reduzi-lo facilmente, **Figura 3**, curva PbO. A equação de Boudouard é apresentada simultaneamente para a visualização das pressões parciais de CO<sub>2</sub> e CO que estes gases atingem no estado de equilíbrio com uma partícula de redutor (para idênticas temperaturas da redução do óxido de chumbo).

Observando-se a reação de redução do óxido de chumbo (amarelo, *massicot*):

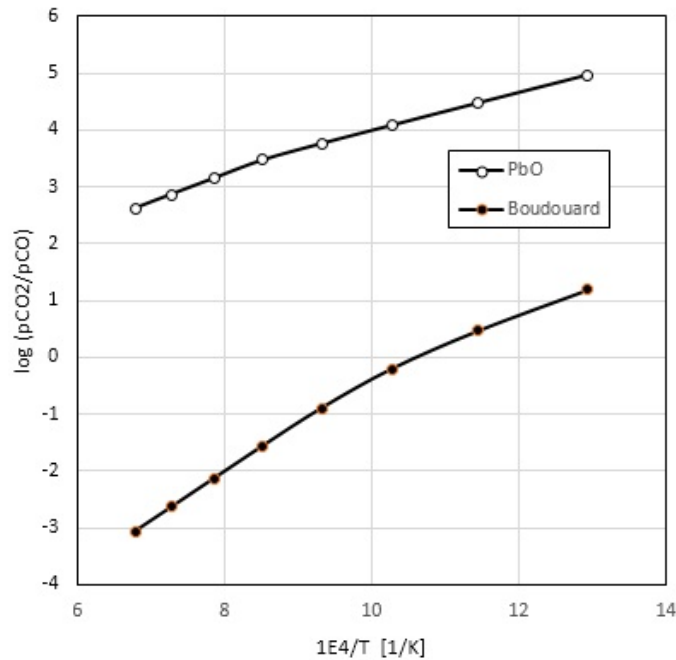


verifica-se que a constante de equilíbrio é dada pela equação:

$$K = (p_{\text{CO}_2} / p_{\text{CO}}) \quad (3)$$

Desta observação pode-se concluir que a **Figura 3** mostra, em realidade, o logaritmo da *constante de equilíbrio* em função da temperatura recíproca. A equação de Van't Hoff – que pode ser aplicada ao caso (uma pequena diferença entre os logaritmos *decimal* e *neperiano* existe e pode ser negligenciada aqui) – nos diz que a inclinação positiva desta linha (de redução do óxido de chumbo) implica numa variação de entalpia negativa; resumindo, a reação de redução, além de ser muito

favorecida pela nobreza do chumbo, também é exotérmica, ou seja, contribui para o aquecimento da carga ( $\Delta H^\circ = - 67.750$  [J/mol de PbO] à 1000 °C).



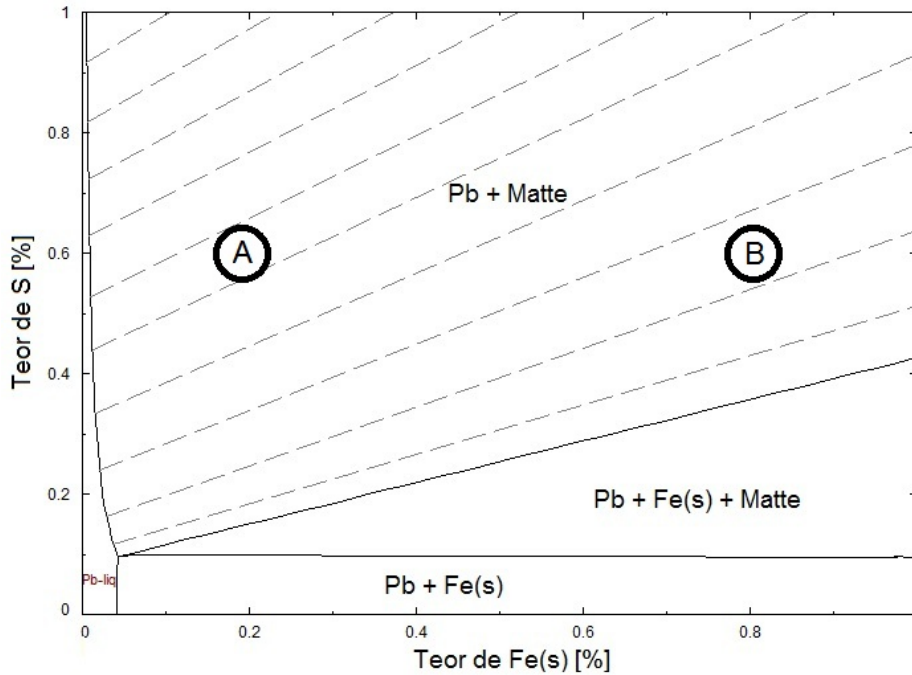
**Figura 3.** Logaritmo do quociente  $p_{CO_2}/p_{CO}$  em equilíbrio com o chumbo e o seu óxido e em equilíbrio com o redutor sólido, em função da temperatura recíproca

Já o *sulfato de chumbo*, tendo-se em vista que na sua composição está presente o enxofre além do oxigênio, dependendo da condição da atmosfera pode se transformar tanto em sulfeto quanto em óxido (ustulação). O *sulfeto*, por sua vez, se sob condições (tendendo a) oxidantes poderá se transformar em óxido – os óxidos, independentemente da sua origem, tendem a sofrer a mesma redução que o material da carga que já entrou no processo sob esta forma química. Sob condições redutoras, contudo, tanto o sulfeto quanto o *chumbo metálico* passarão por esta etapa sem serem atacados quimicamente pelos gases (CO ou  $CO_2$ ), e, por causa da temperatura, acabarão por se fundir, coletando-se no fundo do reator.

### 3.2 Etapa de separação chumbo/matte

O material proveniente da Etapa 1 se constitui basicamente de chumbo líquido contendo um teor elevado de enxofre. A adição do ferro proveniente da sucata produz uma liga tríplice Pb-S-Fe; de acordo com as informações obtidas com o auxílio da termodinâmica, à 1200 °C, a adição de um excesso de ferro ao sistema provoca uma separação da fase original em duas outras, isto é: constata-se a existência de uma 'lacuna de miscibilidade' (*miscibility gap*) no diagrama ternário. A existência desta lacuna é muito oportuna pois contribui para a metalurgia extrativa do chumbo secundário, já que um dos líquidos se constitui no chumbo propriamente dito (com um baixos teores de S e Fe, que o impurificam), enquanto que o outro coleta estes elementos, e é chamado de *matte* (apesar do nome, trata-se da mesma fase líquida, porém, com outra composição); esta situação, calculada para uma temperatura de 1200 °C, pode ser vista na **Figura 4** (canto rico em Pb).





**Figura 4.** Diagrama de fases Pb-S-Fe, canto rico em Pb, 1200 °C; *tie-lines* conectam as ‘duas’ fases líquidas em equilíbrio (chumbo líquido e matte)

Para exemplificar as diferenças nos teores de Pb, Fe e S nas duas fases líquidas foram feitas simulações considerando-se duas composições globais: ‘caso A’: 0,2% Fe, 0,6% S; ‘Caso B’: 0,8% Fe, 0,6% S – ou seja, com essa simulação buscou-se verificar o efeito do teor de Fe no sistema para um teor de S constante (ver **Figura 4**). Os resultados das simulações podem ser vistos na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Composições das fases em equilíbrio: chumbo líquido e matte, sistema Pb-S-Fe

Casos	Fase	%Fe	%S	%Pb
Caso A	Chumbo líquido	0,01	0,5	99,5
	Matte	31,0	21,0	48,1
Caso B	Chumbo líquido	0,02	0,2	99,8
	Matte	45,0	24,0	31,4

Embora o teor de Pb na matte seja alto (grande desperdício), a proporção desta para a fase Pb líquido (conforme se pode verificar pelas composições dos pontos escolhidos, **Figura 4**), é pequena (ou seja, a *regra da alavanca*, aplicada em cada *tie-line* – ou *linha de amarração*, mostrada em tracejado –, nos mostra que a massa de matte é diminuta). Ressalta-se com a simulação o efeito benéfico de Fe no sistema, que tem a capacidade de abaixar o teor de S presente no chumbo bruto, de 0,5% para 0,2% (uma diminuição de 60%), sem aumentar o seu próprio teor significativamente.

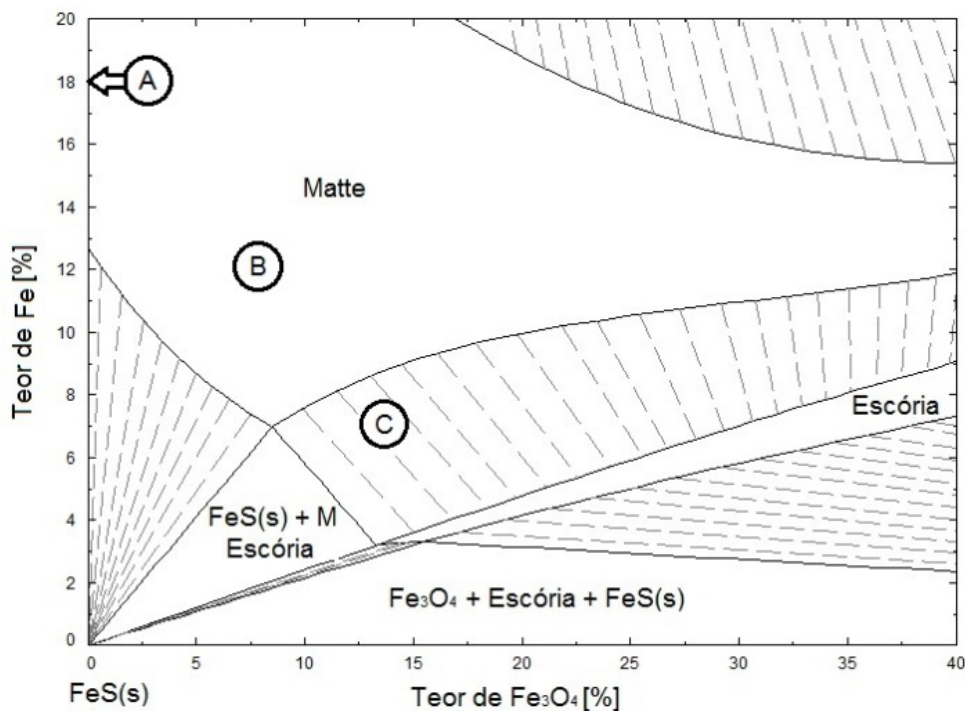
### 3.3 Etapa de formação da escória

A matte recém-formada na etapa anterior, devido à elevada densidade do chumbo líquido, flutua sobre ele. Nesta posição, com o movimento rotativo do forno,

aumenta a possibilidade dela entrar em contato com o oxigênio, que será absorvido, vindo a constituir uma parcela importante da sua composição.

À medida que mais oxigênio é ofertado atinge-se a saturação e uma nova fase passa a existir no sistema – a escória. As duas fases, dependendo do teor de oxigênio, podem coexistir mas, sob condições muito oxidantes, a fase matte irá desaparecer completamente, deixando em seu lugar a fase escória.

O processo de oxidação da matte, com a sua transformação em escória, pode ser acompanhado na **Figura 5** (calculada para temperatura de 1200 °C). Esta figura apresenta o sistema pseudoternário FeS-Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, localizado dentro do sistema (verdadeiramente) ternário S-Fe-O. O ponto inicial do processo foi escolhido como sendo a composição ternária 70,1 %Fe, 29,9 %S e 0 % de oxigênio – que corresponde à 18 %Fe e 0 %Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ponto **A** na **Figura 5**). Adicionando-se um pouco de oxigênio ao sistema, até o nível de 2,15% (Fe e S recuam aos níveis de 68,6 % e 29,3 % respectivamente), atinge-se o ponto **B** (12 %Fe e 7,8 %Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) – ainda dentro do campo da fase matte. Continuando-se o processo, até o nível de 3,94 %O, chega-se ao ponto **C** (7,0 %Fe e 14,3 %Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Neste ponto, já sobre uma região *binária* do diagrama de fases, percebe-se o equilíbrio entre as fases matte e escória. As composições de cada uma delas são definidas pelas *tie-lines* mostradas na **Figura 5**.



**Figura 5.** Diagrama ternário FeS-Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, canto rico em FeS, 1200 °C

O nítido encadeamento entre as etapas descrito nesta análise é digno de nota pois não está descrito claramente na literatura; as limitações da simulação termodinâmica, motivadas pelas deficiências nos modelos matemáticos das fases (constantes das bases de dados), contudo, existem. A Etapa 1 (redução) está isenta destas limitações pois possui, na sua essência, uma natureza muito mais simples. Na etapa de separação chumbo/matte a maior deficiência encontra-se na fase matte, que, em princípio, é representada na presente simulação por dois modelos matemáticos distintos. O primeiro (FTmisc-MATT), dentro do sistema Fe-S-Pb, não

contempla a presença do elemento *oxigênio*, isso, em parte pode ser admitido, pois as condições tendem a ser fortemente redutoras durante a separação da fase líquida (Pb-S) em duas: Pb líquido e matte. Para o chumbo líquido isso provavelmente nunca será um problema; para a liga que coleta o Fe e o S (matte), a situação é outra uma vez que, conforme mencionado, ela passa a absorver oxigênio provindo da parte superior do forno.

Para superar essa dificuldade, fundamentada no modelamento da fase, passou-se a usar um segundo modelo (FTmisc-FeS), agora dentro do sistema S-Fe-O, que, por sua vez, também apresenta uma limitação: não dissolve *chumbo*. Perde-se deste modo a oportunidade de acompanhar o destino do chumbo contido na matte 'original'. Afora esse aspecto, a questão fundamental da absorção do oxigênio está plenamente contemplada. Sobre o chumbo, com a oxidação, é presumível que parte deste elemento passe a óxido; no entanto, também é possível que ele possa ser recuperado pelas condições de elevada nobreza do metal (conforme já salientado). No mais, o aparecimento da escória, que passa a coexistir com a matte, é o ponto limite da simulação.

A intensificação da oxidação e a transformação *total* da matte em escória altera este quadro de simulação pela segunda vez, trazendo um novo alento: no modelamento da fase escória (FToxid-SlagB) estão contemplados não só o chumbo, o ferro, enxofre e o oxigênio, como também o *sódio*. Mais interessante ainda é a possibilidade de se usar outra fase escória (FToxid-SlagA) (contendo os mesmos elementos) para representar a matte com um menor grau de oxidação; isto é possível, tendo-se em vista que o seu modelamento admite uma boa quantidade de enxofre.

Resumindo, tendo-se em vista estas disposições, torna-se possível a simulação completa de duas situações, a saber: (i) a que contempla a existência plena da matte no sistema e (ii) a que contempla a existência plena da escória.

O importante papel que o sódio representa na eliminação do enxofre ficou à margem na parte inicial deste trabalho; com base nas disposições recém apresentadas, contudo, este papel poderá ser analisado a seguir.

Conforme foi visto, durante a etapa de redução do óxido de chumbo, o enxofre acaba por se dissolver no metal líquido (tanto o recém formado quanto o decorrente da fusão do metal já presente na sucata) impurificando-o. A presença de Fe provoca, conforme visto, a separação do banho líquido em matte e chumbo bruto. A maior parte do enxofre tende a se concentrar na matte, deixando, contudo, um teor não-desprezível de S no chumbo líquido. A simulação termodinâmica desta situação mostra que, partindo-se de uma carga arbitrária, porém representativa da carga de um forno rotativo (500 kg Pb, 150 kg PbO<sub>2</sub>, 350 kg PbSO<sub>4</sub>, 50 kg Fe e 60 kg de C), à temperatura de 950 °C [5], restam no Pb líquido, após as reações, aproximadamente 6 % do S do sistema (com um teor de 0,3 % S no Pb líquido). O papel do sódio fica claro quando os resultados da adição de (50 kg) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ao sistema são analisados.

Verifica-se, após a simulação, dentre outros fatores positivos, que o teor de enxofre no chumbo cai para um valor de apenas 0,04 % (**Tabela 2**). Fica, assim, comprovado pela simulação o efeito esperado da eliminação do enxofre do chumbo bruto pelo sódio.



**Tabela 2.** Ação do sódio na reciclagem do chumbo de baterias

Enxofre	Fase	Sem Na	Com Na
<b>Distribuição</b> do enxofre no sistema [%]	Gás	1,3	0,2
	Matte	92,2	99,0
	Chumbo	6,5	0,8
<b>Teor</b> de enxofre [%]	No Pb líquido	0,3	0,04
	Na matte	27,0	30,5

Outro fator interessante é verificar que a fração de S contida na fase gasosa é *reduzida*, de 1,3 a 0,2 % – o que significa que o enxofre foi transferido para a matte e não para a atmosfera do forno.

### 3. CONCLUSÕES

Analisando-se o presente trabalho pode-se concluir que:

As questões fundamentais da simulação termodinâmica do processo de produção de chumbo secundário pela reciclagem de baterias chumbo-ácido foram atendidas nesta análise, especialmente o nítido encadeamento entre as diferentes etapas propostas – fato que não é facilmente encontrado na literatura.

O uso de diferentes fases tornou possível a simulação de cada uma delas levando-se em conta as suas condições e particularidades como, por exemplo, o papel do ferro na eliminação primária do enxofre no chumbo líquido.

Pela simulação foi possível salientar também o importante papel do sódio na reciclagem do chumbo das baterias: para o caso simulado no presente trabalho, este metal não só foi capaz de reduzir o teor de enxofre no chumbo líquido à cerca de 1/10 do seu teor inicial, como também transferiu-o para a matte ao invés de eliminá-lo como SO<sub>2</sub>. Isto é um fator muito importante quando se analisa o processo da reciclagem do chumbo das baterias não só sob o ponto da metalurgia extrativa, mas também sob o ponto de vista do meio ambiente.

### REFERÊNCIAS

- 1 International Lead & Zinc Study Group. [acesso em 04 jun. 2018]. Disponível em: <http://www.ilzsg.org/static/home.aspx>.
- 2 PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M. Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos. Salvador: CRA; 2001.
- 3 Lead predominance diagram (Kellogg diagram) at 600°C. [acesso em 12 mai. 2018]. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pb-predom-diagram.svg>.
- 4 Raghavan, V. Fe-Pb-S (Iron-Lead-Sulfur). Journal of Phase Equilibria. 1998; 19(3): 274-275
- 5 Arnout, S.; Nagels, E.; Blanpain, B. Thermodynamics of lead recycling. Proceedings, European Metallurgical Conference, EMC2011; 2: 363-372