
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Recuperação de Zinco de Sucatas de Aço Galvanizado

Larissa A. Carvalho^a, Victor Hugo C. A. Rego^b, Ladimir José de Carvalho^c, Simone L. D. C. Brasil^d

Abstract

Galvanized steel is a material with large industrial application, producing a significant amount of scrap. In order to recover the zinc of galvanized steel scrap, some experimental tests were carried out in laboratory. The recovery was done through an electrolytic cell, containing a boric acid bath with potassium chloride and zinc chloride, and electroplating using the solutions generated by the leaching of galvanized steel. The attack solutions used were sulfuric acid 1 mol/L and 0.5 mol/L and sodium hydroxide 1 mol/L. The duration of the experiments was 30 minutes. The pieces of scrap used were evaluated through the standards ABNT NBR 7397, ABNT NBR 7398, ABNT NBR 7399 and ABNT NBR 7400. The study showed that there was electrodeposition of zinc present in the galvanizing layer of steel in zinc cathodes. Besides that, the recovery of the scrap by the acid attack was more efficient than the basic attack, needing less time of leaching.

Keywords: galvanized steel, scrap, zinc

Resumo

O aço galvanizado é um material com grande aplicação industrial, o que produz uma quantidade significativa de sucata. Sendo o zinco um metal completamente reciclável, sem qualquer perda de suas propriedades, sua recuperação é o escopo do presente trabalho. Objetivando recuperar o zinco a partir de sucatas, foram realizados ensaios em laboratório para avaliar soluções ácida e básica para lixiviação, seguida de eletrodeposição do zinco em célula eletrolítica. O processo de eletrodeposição foi realizado considerando diferentes meios eletrolíticos: banho de ácido bórico com cloreto de potássio e cloreto de zinco, além de soluções geradas por lixiviação do aço galvanizado em ácido sulfúrico 1 mol/L e 0,5 mol/L, e ainda, hidróxido de sódio 1 mol/L. O tempo de duração dos experimentos foram de 30 minutos. As peças de sucata utilizadas foram avaliadas através das normas ABNT NBR 7397, ABNT NBR 7398, ABNT NBR 7399 e ABNT NBR 7400. O estudo demonstrou que a recuperação da sucata pelo ataque ácido foi mais eficiente que o ataque básico, necessitando de menor tempo de lixiviação. O zinco lixiviado foi recuperado por uma célula eletrolítica utilizando um catodo de zinco.

^a Graduando, Química Industrial – UFRJ

^b Graduando, Química Industrial - UFRJ

^c Doutor, Engenharia Química - UFRJ

^d Doutora, Engenharia Química - UFRJ

Palavras-chave: aço galvanizado, sucata, zinco

Introdução

O aço galvanizado apresenta maior resistência à corrosão atmosférica que aços não revestidos, sendo amplamente utilizado nos setores automobilístico, elétrico e de construção civil. Sendo um material de grande aplicação, a quantidade de sucata gerada é significativa e a recuperação do zinco depende das características da camada de galvanização como, em especial, a quantidade de zinco presente. O zinco é um metal completamente reciclável, sem qualquer perda de suas propriedades. Estima-se que a quantidade de sucata de aço galvanizado aumente em 50% nos próximos anos. (1) (2)

A recuperação do zinco pode ser realizada de inúmeras formas. Entre os diversos tipos encontram-se a lixiviação ácida e básica, seguida de eletrólise. Na recuperação em meio alcalino, o zinco dissolve através do ataque por uma base forte, como o hidróxido de sódio. Neste método, há garantia da retirada exclusiva da camada de galvanização. O zinco sofre oxidação, passando para a solução como Na_2ZnO_2 . Na lixiviação ácida, o ataque ocorre por meio de um ácido forte como o ácido sulfúrico. O zinco passa para a solução na forma de ZnSO_4 . (7) (9)

O objetivo deste trabalho foi avaliar a camada de galvanização em sucatas de aço galvanizado, visando a recuperação de zinco para posterior utilização. Os ensaios seguiram as normas ABNT NBR 7397, ABNT NBR 7398, ABNT NBR 7399 e ABNT NBR 7400. O estudo envolveu a avaliação da camada em relação à uniformidade, espessura e aderência, além da determinação da massa de revestimento por unidade de área. A recuperação do zinco foi realizada através da imersão da sucata de aço galvanizado em meios ácido e básico para lixiviação do zinco, seguida de eletrorecuperação em célula eletrolítica. Além dessa forma de recuperação, foi utilizada uma célula eletrolítica onde o corpo de prova foi imerso em uma célula eletrolítica contendo solução de ácido bórico, cloreto de potássio e cloreto de zinco como eletrólito.

Metodologia

- **Análise da camada de galvanização da sucata:**

Foram obtidos corpos de prova de uma chapa de aço galvanizado previamente usada, em tamanho médio de 24 mm x 26 mm. Todas as placas foram lavadas com água destilada, seguido de álcool etílico antes dos procedimentos de análise do revestimento.

- **Massa**

A massa de revestimento por unidade de área das amostras foi determinada conforme a norma ABNT NBR 7397. O ataque foi feito através da adição de 5mL de solução composta por 1 g de Sb_2O_3 dissolvido em 50 mL de HCl PA e 100mL de HCl 50%_{v/v}. A sucata foi imersa por aproximadamente 30 segundos na solução de ataque, até o término do desprendimento de hidrogênio. Os corpos de prova antes e após a imersão foram pesados para cálculo da massa por unidade de área. O ensaio foi realizado em duplicata.

- **Espessura**

A medição da espessura do revestimento foi realizada na placa de aço galvanizado, antes do corte, seguindo a norma ABNT NBR 7399 utilizando um medidor de espessura

Digital Meter – CM 8822. Foram obtidos valores de espessura em 12 pontos distribuídos pela sucata de aço galvanizado, como ilustrado na Figura 1.

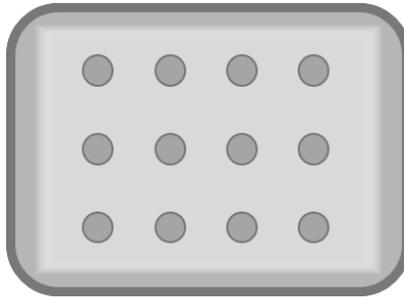


Figura 1 - Configuração para medição da espessura de revestimento

○ ***Aderência***

A Verificação da aderência do revestimento nas amostras de sucata do aço galvanizado foi feita de acordo com a norma ABNT NBR 7398. Neste procedimento é utilizado um riscador de fôrmica para produção de uma grade composta de 5 linhas na vertical e 5 linhas na horizontal com espaços de 3 mm, conforme a Figura 2.

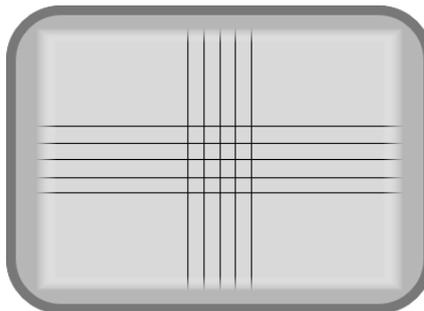


Figura 2 - Grade produzida no corpo de prova para o ensaio de aderência do revestimento

Uma fita crepe foi aderida ao corpo de prova e retirada rapidamente. O grau de aderência do revestimento é analisado a partir da quantidade de revestimento retirado pela fita. O Ensaio foi realizado em triplicata.

○ ***Uniformidade***

A uniformidade do revestimento foi medida através da norma ABNT NBR 7400, sendo os corpos-de-prova imersos durante 1 min em uma solução de sulfato de cobre em temperatura ambiente. Após cada imersão, os corpos-de-prova foram lavados em água corrente, com o auxílio de uma escova de cerdas. Não havendo depósitos de cobre, o corpo de prova retornava à solução. Este procedimento foi repetido até o aparecimento de cobre na superfície ou até a sexta imersão do corpo-de-prova, conforme especificado em norma. O ensaio foi realizado em triplicata.



Figura 3 - Determinação da uniformidade do revestimento

- **Recuperação do Zinco**

- *Por Lixiviação ácida e básica:*

Um dos procedimentos para recuperação de zinco foi lixiviação da sucata seguida de eletrodeposição do zinco em um eletrodo de zinco puro, utilizando o lixiviado da etapa anterior. Para isso, foram preparadas três soluções para a lixiviação: (a) lixiviação ácida: soluções de ácido sulfúrico: 1 mol/L e 0,5 mol/L; (b) lixiviação básica: solução de hidróxido de sódio 1 mol/L.

Durante a etapa de lixiviação, foi medido o potencial eletroquímico dos corpos de prova, visando definir a relação entre este parâmetro e a presença do zinco. Nesta etapa, o corpo de prova foi previamente lavado e pesado, sendo o potencial medido por um multímetro digital com eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Para comparação com as demais formas de lixiviação, o monitoramento do potencial se deu por 30 minutos. Durante o procedimento, amostras do lixiviado foram retiradas a cada 10 min para realização da titulação com EDTA do Zn^{2+} contido no lixiviado. Ao final do procedimento, o lixiviado foi armazenado e pesou-se a sucata.

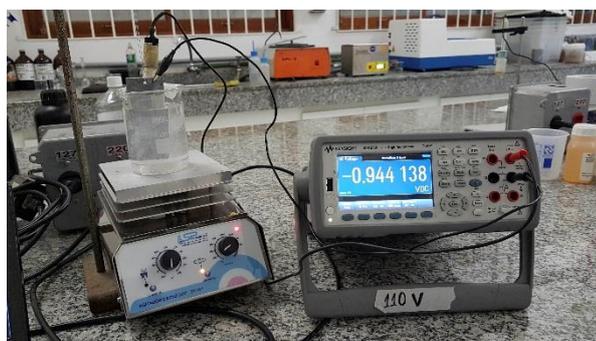


Figura 4 – Montagem experimental para lixiviação da sucata de aço galvanizado

As mostras retiradas durante a lixiviação seguiram para etapa de titulação com EDTA para determinação da quantidade de zinco em solução. Inicialmente, foi preparada e padronizada uma solução de EDTA 0,01 mol/L a partir de um sal dissódico de EDTA. Além disso, também foi preparada uma solução tampão de hidróxido de amônio (pH 10). O indicador utilizado foi o Negro de Eriocromo T. (10).

Após a etapa de lixiviação, a solução resultante, contendo íons de zinco, foi usada como eletrólito em uma célula eletrolítica, visando sua recuperação em um substrato

metálicos. Foi usado anodo de titânio revestido com MMO na célula eletrolítica e, como eletrodo para deposição dos íons de zinco, um catodo feito a partir de fio de zinco de 2,5 mm de diâmetro, em forma espiral de forma a aumentar a área para a deposição. O catodo foi pesado em balança analítica com 0,0001g de precisão e a área medida para definição da corrente aplicada. Foi aplicada, por fonte de tensão, densidade de corrente de 10 A/ dm² durante 30 min. (8)

Após o procedimento, o fio de zinco usado como catodo foi pesado em balança analítica e obtida a massa depositada. Os depósitos foram avaliados em microscópio ótico (Zeiss – SmartZoom 5).



Figura 5 - Montagem experimental para eletrodeposição do zinco

A Figura 6 apresenta o esquema da etapa de recuperação do zinco, com prévia lixiviação em meio ácido contendo ácido sulfúrico e básico com hidróxido de sódio.

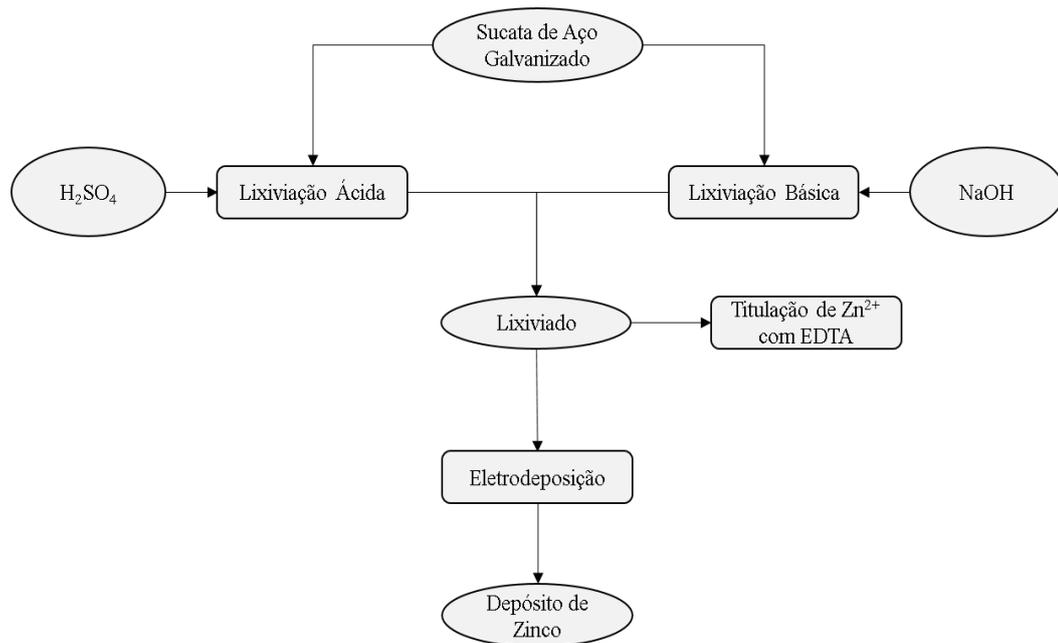


Figura 6 - Fluxograma do processo de recuperação de zinco por lixiviação seguida de eletrodeposição

○ **Eletrolítica:**

Neste processo, a sucata foi imersa diretamente na célula de eletrodeposição. Corpos de prova da sucata, previamente pesados, foram conectados ao polo positivo da fonte de tensão (anodo) e como catodo da célula eletrolítica foi conectado o fio de zinco de 2,5 mm enrolados em formato de espiral, sendo aplicado 10 A/dm² de densidade de corrente.

A solução utilizada foi um banho ácido contendo ZnCl₂ 50 g/L, KCl 200 g/L e H₃BO₃ 20 g/L (pH 4-5)(11), sem e com agitação magnética, durante 30 min.

Após o procedimento, o fio de zinco foi pesado em balança analítica, sendo a massa depositada calculada. Em seguida, foi feita avaliação do depósito por microscopia ótica (microscópio Zeiss – SmartZoom 5).

O fluxograma apresentado na Figura 7 representa a etapa de recuperação do zinco a partir de célula eletrolítica, sem prévia lixiviação.

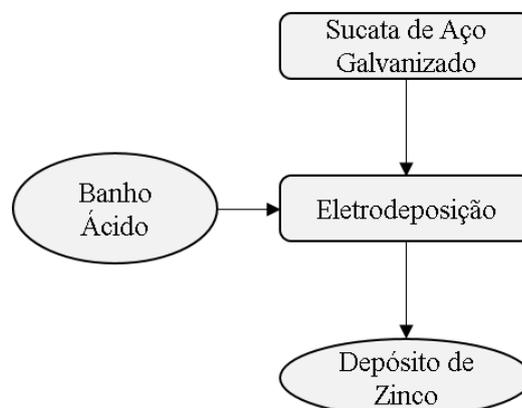


Figura 4 - Fluxograma do processo de recuperação de zinco com eletrodeposição direto da sucata

Resultados e discussão

- **Análise do revestimento da Sucata:**

- **Massa:**

A massa do revestimento por unidade de área (M_A) foi calculada através das equações presentes na norma ABNT NBR 7397. Onde M_1 e M_2 representam, respectivamente, as massas antes e após o procedimento.

$$M_A = \frac{(M_1 - M_2) \times 10^6}{A}$$

A espessura de revestimento (E) foi calculada pela equação, presente na norma ABNT NBR 7397, descrita abaixo.

$$E = \frac{M_A}{(7,14 \times 1000)}$$

Tabela 1 - Massa por unidade de área (M_A) e espessura (E) do revestimento

Amostra	M_1 (g)	M_2 (g)	A (mm^2)	M_A (g/m^2)	E (mm)
1	14,0989	13,5480	1450,8	379,72	0,0532
2	15,8658	14,8968	1240,02	641,68	0,0899

De acordo com as especificações presentes na norma ABNT NBR 6323, materiais com espessuras entre 2 mm e 4 mm precisam apresentar média de M_A maior ou igual a $400 \text{ g}/\text{m}^2$, M_A individual maior que $350 \text{ g}/\text{m}^2$ e espessura média maior ou igual a 0,056 mm ($56 \mu\text{m}$). Consequentemente, a sucata está dentro das especificações para aço galvanizado.

- **Espessura:**

Conforme procedimento anteriormente detalhado, a espessura da camada foi medida em diferentes pontos do corpo de prova, sendo a média dos valores obtidos de 0,0588 mm. A Figura 8 apresenta os valores de espessura obtidos com o instrumento.

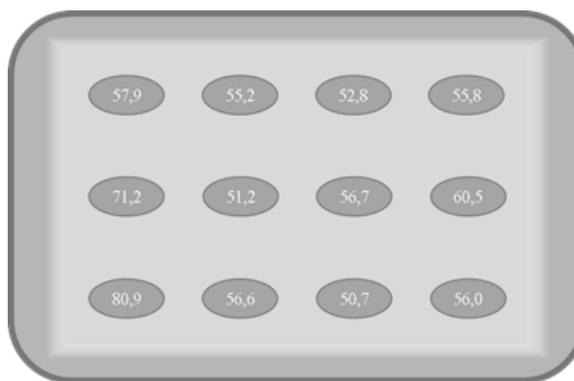


Figura 5 - Valores de Espessura obtidos com o medidor de espessura

- **Aderência:**

Após retirada da fita adesiva do corpo de prova, não foi observado desprendimento do revestimento. Houve apenas desprendimento de pó, correspondente à formação da grade especificada na norma (Figura 2), o que não é considerado um defeito. Portanto, o revestimento encontra-se nos padrões especificados pela norma ABNT NBR 6323.

○ **Uniformidade:**

Os corpos de prova foram imersos seis vezes na solução de cobre sem o aparecimento de depósito de cobre. Sendo assim, a sucata encontrava-se dentro do padrão especificado pela norma ABNT NBR 6323.

● **Recuperação:**

○ **Lixiviação:**

A lixiviação do zinco foi feita em:

- Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1 mol/L (LA1)
- Solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0,5 mol/L (LA2)
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol/L (LB1)

A Figura 9 apresenta o monitoramento do potencial durante 30 min de lixiviação.

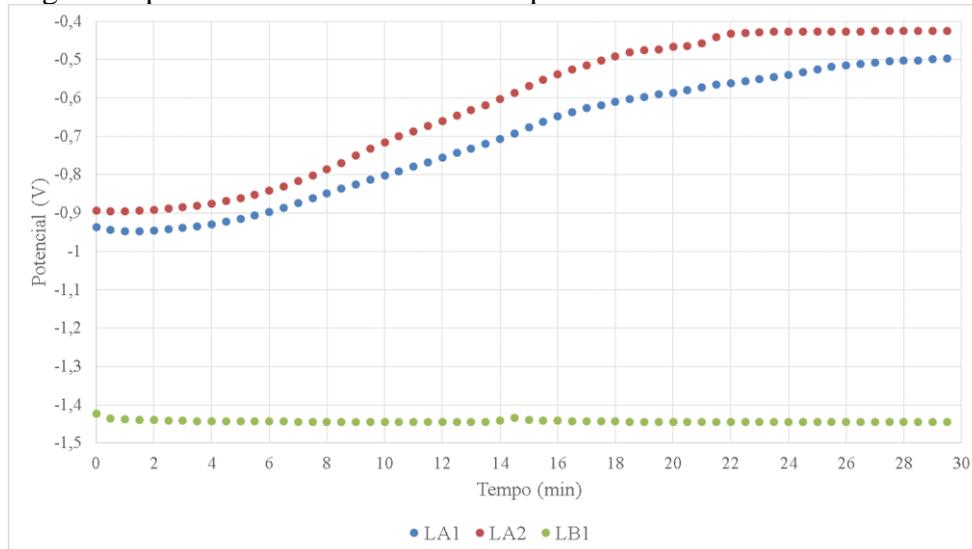


Figura 6 – Monitoramento do potencial durante etapa de lixiviação por H₂SO₄ 1mol/L (LA1); H₂SO₄ 0,5 mol/L (LA2) e NaOH 1 mol/L (LB1)

A Tabela 2 apresenta a perda de massa sofrida pela sucata de aço, o ganho de massa do catodo de zinco, o ganho de massa teórico e a corrente utilizada para a recuperação do zinco em solução. O ganho de massa teórico foi calculado através da lei de Faraday.

$$M_T = \frac{(M \times i \times t)}{z \times F}$$

Tabela 2 - Variação da massa da sucata de aço galvanizado e do catodo de zinco

Amostra	Corrente Utilizada (A)	Perda de Massa da Sucata (g)	Ganho de Massa do Catodo (g)	Ganho de Massa teórico (g)
LA1	2,39	4,0262	0,9299	1,4573
LA2	2,39	2,2662	0,7958	1,4573
LB1	2,32	0,0116	0,0115	1,4146

Durante o processo de lixiviação, ocorre oxidação do zinco, fazendo com o potencial, inicialmente na ordem de -1V, se aproxime do encontrado para o aço na mesma solução. É possível observar que a lixiviação ácida foi eficiente para a retirada completa da camada de galvanização, pois o potencial aumentou para valores próximos a -400 mV. A lixiviação básica, entretanto, não consumiu todo o zinco do revestimento no tempo do experimento. Analogamente, a perda de massa dos corpos-de-prova LA1 e LA2 foram muito superiores à perda de massa do LB1.

As eficiências de recuperação de zinco foram de: LA1 = 63,8%, LA2 = 54,6% e LB1 = 0,8%. Sendo assim, as amostras que utilizaram o ácido sulfúrico como solução de ataque para lixiviação apresentaram uma eficiência muito superior à amostra que usou o hidróxido de sódio.

○ **Titulação de Zn^{2+} com EDTA**

As amostras foram identificadas de acordo com o tempo de lixiviação e o tipo de solução de ataque. Por exemplo, a amostra 10LA1 corresponde ao ataque com ácido sulfúrico 1 mol/L por 10min.

A titulação do íon zinco por solução de EDTA utiliza indicador negro de Eriocromo T que apresenta variação de cor, de tom roxo para azul no ponto de virada, como demonstrado na Figura 10.

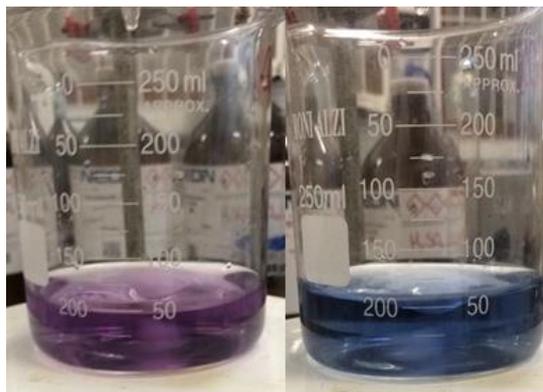


Figura 7 - Solução antes (imagem da esquerda) e depois (imagem da direita) do ponto de viragem

Com os volumes de EDTA utilizados foram obtidas as massas de zinco nas amostras de lixiviado através das equações abaixo.

$$\begin{aligned} M_{EDTA} \times V_{EDTA} &= n^{\circ}_{\text{molesZn}} \\ n^{\circ}_{\text{molesZn}} \times MM_{Zn} &= m_A \\ m_A \times V_{\text{lix}} &= m_L \end{aligned}$$

Onde,

M_{EDTA} = concentração molar do EDTA (mol/L);
 V_{EDTA} = volume do EDTA utilizado na titulação (L);
 $n^{\circ}_{\text{molesZn}}$ = número de moles do zinco (mol);
 MM_{Zn} = massa molar do zinco (g/mol);
 m_A = massa de zinco presente na amostra (g);
 m_L = massa de zinco presente no lixiviado (g);
 V_{lix} = volume de lixiviado (L);

As massas calculadas se encontram na tabela abaixo. (Tabela 3)

Tabela 3 - Massas de zinco presentes nas amostras e no lixiviado

Amostra	Diluição	Volume Médio de EDTA (mL)	Massa de Zinco na Amostra (g)	Massa de Zn no lixiviado (g)
10LA1	5:100	14,55	0,0350	1,4
20LA1	1:100	6,45	0,0155	3,1
30LA1	5:100	34,9	0,0840	3,4
10LA2	5:100	12,45	0,0300	1,2
20LA2	1:100	3,85	0,0093	1,86
30LA2	1:100	4,1	0,0099	1,98
10LB1	1:100	0,1	0,0002	0,035
20LB1	5:100	0,4	0,0010	0,035
30LB1	5:100	0,5	0,0012	0,042

É possível perceber que as massas de zinco presentes nos lixiviados do LA1 e do LA2 após os 30 min são menores do que a massa perdida pela sucata com a lixiviação. O resultado condiz com a solução de ataque utilizada, visto que a perda de massa observada inclui a oxidação do substrato (aço carbono). Além disso, é possível perceber a pequena taxa de recuperação do zinco pela lixiviação básica.

○ ***Eletrodeposição direta***

A eletrodeposição sem lixiviação prévia, em solução contendo ácido bórico, cloreto de zinco e cloreto de potássio, foi realizada com agitação (CEC) e sem agitação (CES).

O ganho de massa teórico foi calculado através da lei de Faraday.

Tabela 4 - Dados da eletrodeposição direta

Amostra	Corrente (A)	Perda de Massa no Anodo (g)	Ganho de Massa no Catodo (g)	Ganho de Massa Teórico (g)
CEC	2,40	1,4417	1,487	1,4634
CES	2,40	1,5497	2,1148	1,4634

Nos dois casos houve um ganho de massa no catodo (fio de zinco) maior do que a perda de massa da sucata (anodo). Isso ocorre porque o banho utilizado contém zinco em sua composição, na forma de cloreto de zinco, ocorrendo sua deposição durante o processo. A especificação do banho contendo zinco encontra-se em literatura especializada. (11)

A presença de agitação não alterou a quantidade de massa depositada no catodo. A eletrodeposição com agitação (CEC) apresentou uma maior uniformidade e aderência em comparação com a CES, pois a agitação diminui a quantidade de bolhas aderidas ao catodo.

Conclusões

Foi possível extrair zinco de corpos de prova de sucata de aço galvanizado a partir de lixiviação ácida e básica. A lixiviação ácida obteve uma eficiência maior que a lixiviação básica, pois o ataque do ácido sulfúrico acontece de forma mais rápida e agressiva do que o

ataque do hidróxido de sódio, apresentando uma eficiência oito vezes maior. Sendo assim, a rota ácida é uma alternativa mais viável e rápida do que a rota básica. Foi verificado ser possível recuperar o zinco extraído por lixiviação usando-se uma célula eletrolítica. A recuperação de zinco através da célula eletrolítica em banho contendo ácido bórico, cloreto de potássio e cloreto de zinco também foi eficiente. A camada depositada na célula eletrolítica sob agitação apresentou maior uniformidade e aderência.

Referências bibliográficas

- (1) GRUPO RECICLABR. **Reciclagem do Zinco**. Disponível em: < <http://www.gruporeciclabr.com.br/pt/o-que-reciclamos/zinco/reciclagem>>. Acesso em: 27 fev. 2018
- (2) INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS. **O Zinco e o Meio Ambiente**. Disponível em: < <http://www.icz.org.br/zinco-meio-ambiente.php>>. Acesso em: 27 fev. 2018
- (3) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7397: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Determinação da Massa do Revestimento por Unidade de Área**. Rio de Janeiro, 2016.
- (4) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7398: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Aderência do Revestimento**. Rio de Janeiro, 2016.
- (5) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7399: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Espessura do Revestimento por Processo Não Destrutivo**. Rio de Janeiro, 2016.
- (6) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7400: Produtos de Aço e Ferro Fundido Galvanizado por Imersão a Quente – Verificação da Uniformidade do Revestimento**. Rio de Janeiro, 2016.
- (7) GARCIA, A.M.; SOBRAL, L.; MONTEIRO, D. **Recuperação De Zinco De Sucata De Aço Galvanizado**. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 27., 2017, Belém. Disponível em: < <http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2017/CAC0023-00-17.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2018
- (8) SANTOS, F. R. **Estudo Comparativo Da Resistência À Corrosão De Eletrodepósitos De Zinco Obtidos Em Banho De Cloreto Com Aditivos E Em Banho De Sulfato/Cloreto Sem Aditivos**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 2016.
- (9) IJOMAH, M. N. C.; IJOMAH, A. Chemical Recycling Of Galvanized Steel Scrap. **Indian Journal Of Chemical Technology**, v. 10, p. 159-165, mar. 2003. Disponível em: < [http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/22713/1/IJCT_10\(2\)_159-165.pdf](http://nopr.niscair.res.in/bitstream/123456789/22713/1/IJCT_10(2)_159-165.pdf)>. Acesso em: 27 fev. 2018.
- (10) SKOOG, D. A. et al. Complexometric Titration of Zn (II) with EDTA. In: **Analytical Chemistry: An Introduction**. 7. ed. Saunders College Division, 2000. Cap. 15, p. 345-381.
- (11) MIRANDA, M. G. Eletrodeposição de Zinco e Suas Ligas. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE. **Curso de Galvanoplastia**. São Paulo, 1995. p. 7.1-7.6

- (12) **PEDROSA, F. M. L. A Hidrometalurgia Na Recuperação De Metais Contidos Em Resíduos Ricos Em Zinco.** 2013. 359 f. Tese (Doutorado em Engenharia do Ambiente) – Instituto Superior Técnico, Lisboa, 2013.
- (13) **ABREU, T. F. Desenvolvimento De Processo Eletroquímico Para Recuperação Seletiva De Cobre, Zinco E Estanho A Partir De Resíduos De Equipamentos Eletrônicos.** 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.