

# Série Tecnologia Ambiental

## Recuperação de Zinco de Sucata de Aço Galvanizado

Luis Gonzaga Santos Sobral

Débora Monteiro de Oliveira

Ana Maria Garcia Lima

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Recuperação de Zinco de Sucata de Aço Galvanizado**

## **PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA**

**Michel Miguel Elias Temer Lulia**

Presidente

## **MINISTÉRIO DA CIÊNCIA, TECNOLOGIA, INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES**

**Gilberto Kassab**

Ministro de Estado da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações

**Elton Santa Fé Zacarias**

Secretário Executivo

**Gustavo Zarif Frayha**

Diretor de Gestão das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

**Isabela Sbampato Batista Reis de Paula**

Coordenadora-Geral das Unidades de Pesquisa e Organizações Sociais

## **CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL**

**Fernando Antonio Freitas Lins**

Diretor

**Durval Costa Reis**

Coordenador de Administração - COADM

**Robson de Araújo D'Ávila**

Coordenador de Planejamento, Gestão e Inovação - COPGI

**Claudio Luiz Schneider**

Coordenador de Processamento e Tecnologias Minerais - COPTM

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Coordenadora de Processos Metalúrgicos e Ambientais - COPMA

**Francisco Wilson Hollanda Vidal**

Coordenador do Núcleo Regional do Espírito Santo - CONES

**José Antônio Pires de Mello**

Coordenador de Análises Minerais - COAMI

# **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

ISSN 0103-7374

ISBN 978-85-8261-078-7

**STA - 100**

## **Recuperação de Zinco de Sucata de Aço Galvanizado**

### **Luis Gonzaga Santos Sobral**

Engenheiro Químico, PhD em Hidrometalurgia pela

Imperial College-Londres/UK

Pesquisador Titular do CETEM/MCTIC

### **Débora Monteiro de Oliveira**

Bióloga, D.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e

Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ

### **Ana Maria Garcia Lima**

Engenheira Química pela Escola de Química da UFRJ

**CETEM/MCTIC**

2018

## **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL**

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Editor

**Andréa Camardella de Lima Rizzo**

Subeditora

### **CONSELHO EDITORIAL**

Marisa Bezerra de M. Monte (CETEM), Paulo Sergio M. Soares (CETEM), Saulo Rodrigues P. Filho (CETEM), Sílvia Gonçalves Egler (CETEM), Vicente Paulo de Souza (CETEM), Antonio Carlos Augusto da Costa (UERJ), Fátima Maria Zanon Zotin (UERJ), Jorge Rubio (UFRGS), José Ribeiro Aires (CENPES), Luis Enrique Sánches (EPUSP), Virginia Sampaio Ciminelli (UFMG).

A Série Tecnologia Ambiental divulga trabalhos relacionados ao setor minerometalúrgico, nas áreas de tratamento e recuperação ambiental, que tenham sido desenvolvidos, ao menos em parte, no CETEM.

O conteúdo desse trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

**Valéria Cristina de Souza**

Coordenação Editorial

Editoração Eletrônica

**Luis Gonzaga Santos Sobral**

Revisão

**Ana Maria Silva Vieira de Sá**

CRB7 3982

Catálogo na Fonte

---

Sobral, Luis Gonzaga Santos

Recuperação de zinco de sucata de aço galvanizado / Luis Gonzaga Santos Sobral [et al.]. —Rio de Janeiro: CETEM/MMCTIC, 2018.

54p.: il. (Série Tecnologia Ambiental, 100)

1. Zinco. 2. Aço galvanizado. 3. Eléttrolise. I. Sobral, Luis Gonzaga Santos. II. Oliveira, Débora Monteiro. III. Lima, Ana Maria Garcia. IV. Centro de Tecnologia Mineral. V. Título. VI. Série.

CDD – 669.0283

---

# SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	8
1   INTRODUÇÃO	9
2   OBJETIVO	12
3   REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1   Zinco	13
3.2   Reservas e Produção	17
3.3   Formas Atuais de Exploração	19
3.4   Eletrólise do Zinco	26
4   METODOLOGIA	29
4.1   Análise do Teor de Zinco na Amostra	29
4.2   Extração de Zinco via Rota Ácida	30
4.3   Extração de Zinco via Rota Alcalina	31
4.4   Preparação das Amostras	33
4.5   Análise do Tempo Necessário para Extração	34
4.6   Testes de Extração	35
4.7   Testes de Soluções Concentradas	36
4.8   Ensaios de Eletrólise	36

<b>5   RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>39</b>
<b>5.1   Teor de Zinco na Amostra</b>	<b>39</b>
<b>5.2   Análise do Tempo Necessário para Extração</b>	<b>40</b>
<b>5.3   Testes Exploratórios</b>	<b>41</b>
<b>5.4   Solução Concentrada</b>	<b>45</b>
<b>5.5   Eletrólise do Zinco</b>	<b>47</b>
<b>6   CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>50</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>51</b>

## RESUMO

As aplicações industriais de zinco consistem, fundamentalmente, na produção de aço galvanizado. Desde a extração mineral até a produção do metal puro, inúmeras operações e processos unitários são utilizados. A fonte principal desse metal é a esfalerita ((Zn,Fe)S) de onde o zinco pode ser extraído por distintos processos (*i.e.*, ustulação seguida de lixiviação ácida, lixiviação sobre pressão e, mais recentemente, por biolixiviação). Por envolver um número inferior de etapas, um terço da produção de zinco metálico puro advém de sua reciclagem de fontes secundárias indicando uma tendência a ser seguida. Dessa forma, a adoção de práticas alternativas, como a recuperação da sucata de aço galvanizado, estimula o desenvolvimento da mineração urbana e do uso sustentável de bens minerais não renováveis. A indústria de zinco também vem se preocupando em reduzir os custos de energia relacionados ao processo de eletrorecuperação de zinco partir dessas lixívias. O presente trabalho apresenta, portanto, um estudo para a definição das melhores condições para a extração de zinco de sucata de aço galvanizado, considerando as características anfotéricas desse metal com a devida comparação entre as rotas ácida e alcalina. Além disso, foram realizados testes de eletrorrecuperação do zinco aferindo o consumo de energia e a eficiência de corrente.

### Palavras-chave

Zinco, recuperação de zinco, aço galvanizado, eletrólise.



## **ABSTRACT**

The industrial applications of zinc consist mainly of the production of galvanized steel. From the mineral extraction to pure metal production, numerous operations and unit processes are used. The main source of this metal is sphalerite ((Zn, Fe) S) from which zinc can be extracted by various processes (*i.e.*, roasting followed by acid leaching, pressure leaching, and more recently by bioleaching). Because it involves a smaller number of steps, one-third of the production of pure metallic zinc comes from its recycling of secondary sources indicating a trend to be followed. In this way, the adoption of alternative practices, such as the recovery of galvanized steel scrap, stimulates the development of urban mining and the sustainable use of non-renewable mineral resources. The zinc industry has also been bothering to reduce energy costs related to the electrowinning of it from these liquors. This work presents, therefore, a study for defining the best conditions for the extraction of zinc from galvanized steel scraps, considering the amphoteric characteristics of this metal with due comparison between the acid and alkaline routes. In addition, zinc electrowinning tests were accomplished, assessing energy consumption and current efficiency.

### **Keywords**

Key Words: zinc, zinc extraction, galvanized mild steel scrap, electrowinning.

## 1 | INTRODUÇÃO

O zinco é um metal branco azulado que se dissolve em ácidos e bases<sup>[1]</sup>. Em contato com solução de ácido sulfúrico diluído, se dissolve em sua forma catiônica ( $Zn^{2+}$ ); entretanto, em contato com soluções de hidróxidos alcalinos (*i.e.*, NaOH) se dissolve, igualmente, na forma aniônica de zincato ( $ZnO_2^{2-}$ )<sup>[2]</sup>. É devido a essa capacidade de se dissolver em meio ácido e alcalino que o zinco é considerado um elemento anfótero, assim como o alumínio.

A rota mais utilizada para a obtenção do zinco de fontes minerais consiste, em primeiro lugar, na prospecção mineral, seguida do processamento mineral e flotação do sulfeto de zinco. Diante do concentrado de flotação, este é ustulado com produção de óxido de zinco que é, posteriormente, lixiviado com solução de ácido sulfúrico com formação de sulfato de zinco de onde é eletrorrecuperado em sua forma metálica pura. Uma outra forma de obter o sulfato de zinco é através da biolixiviação diretamente do sulfeto, quer a partir do concentrado de flotação e, até mesmo, diretamente do minério em uma faixa granulométrica mais grosseira, quando da biolixiviação em pilha. Uma vez que o zinco metálico é obtido, ele pode ser aplicado em diversos seguimentos industriais.

Além de necessário às atividades metabólicas, o zinco tem diversas aplicações como em baterias para equipamentos que necessitam de pouca energia, caso de controle remoto; formação de ligas metálicas de cobre e zinco na produção de encanamentos, puxadores e parafusos; bronze; e em revestimentos.

O revestimento de zinco é considerado a principal aplicação industrial desse metal, representando, aproximadamente, metade do destino de sua produção. Ele é também utilizado em galvanização, que se baseia numa cobertura do metal em

outros materiais como ferro/aço carbono para protegê-los do oxigênio, água e sais que corroem esses materiais afetando suas aplicabilidades. Quando usado como revestimento, se comporta como metal de sacrifício e protege substratos metálicos menos nobres até que essa cobertura seja totalmente consumida pelos agentes externos. Entretanto, mesmo com alto tempo de vida útil, uma vez que o zinco não é mais capaz de proteger a estrutura metálica principal, exposta ao intemperismo, esta é descartada e novas são produzidas.

Preocupado com o que acontece após o descarte, a reciclagem foi pensada como uma nova forma de se obter o zinco metálico. Além de ser mais simples de se obter, em comparação com a sua obtenção via mineração, a reciclagem já se apresenta como responsável por 35% do zinco consumido. Ela não somente reutiliza as sucatas de aço galvanizado despejadas em ferro velhos, mas também estimula o uso sustentável de bens minerais não renováveis.

Semelhante ao processo convencional, a reciclagem também conta com uma etapa eletrolítica, na qual a produção do metal está, igualmente, associada a um consumo de energia. Por isso foi estudado no presente trabalho, não somente, a obtenção de uma solução de zinco a partir de sucata de aço galvanizado, como também a recuperação do metal via eletrólise.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo extrair zinco de amostras de sucata de aço galvanizado, considerando as características anfotéricas desse metal, comparando a viabilidade da rota ácida com a rota alcalina. Para isso foram estudados tempos e condições ideais de concentração de reagente e velocidade de rotação para o tambor do sistema

reacional utilizado. As lixívias produzidas foram analisadas por meio de Espectrometria de Absorção Atômica com vistas ao estabelecimento da comparação das alternativas propostas. Foram realizados testes de lixiviações prolongadas para a obtenção de lixívias concentradas visando possibilitar a posterior eletrorrecuperação do zinco. Esse processo eletrolítico foi realizado utilizando catodo de alumínio e anodos DSA<sup>®</sup>. Finalmente, procurou-se obter um produto final de valor industrial, propondo a reutilização do zinco recuperado.

## 2 | OBJETIVO

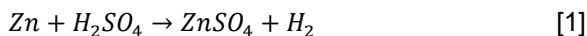
Esse trabalho teve como objetivo definir distintas rotas extrativas de zinco a partir de sucatas de aço galvanizado considerando as características anfotéricas desse elemento que se solubiliza em meio ácido, disponibilizando o zinco em sua forma de íons  $Zn^{2+}$ , bem como em meio alcalino em sua forma de íons zincato (*i.e.*,  $ZnO_2^{2-}$ ). Em seguida, de posse das distintas lixívia, ácida e alcalina, eletrorrecuperar o zinco em sua forma metálica.

## 3 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

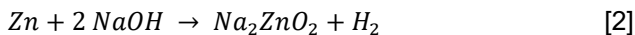
### 3.1 | O Zinco

#### 3.1.1 | Propriedades e Aplicações

O zinco é um elemento anfótero e essa classificação se deve a sua capacidade de se dissolver tanto em meios ácidos quando em básicos. Quando reagido com soluções ácidas, como por exemplo uma solução de ácido sulfúrico, ele se apresenta na forma catiônica  $Zn^{2+}$ . A reação abaixo descreve esse comportamento:



Quando em reação com solução de um hidróxido alcalino, como por exemplo o hidróxido de sódio, o zinco é disponibilizado na forma aniônica zincato  $ZnO_2^{2-}$  e a reação abaixo descrever esse comportamento:



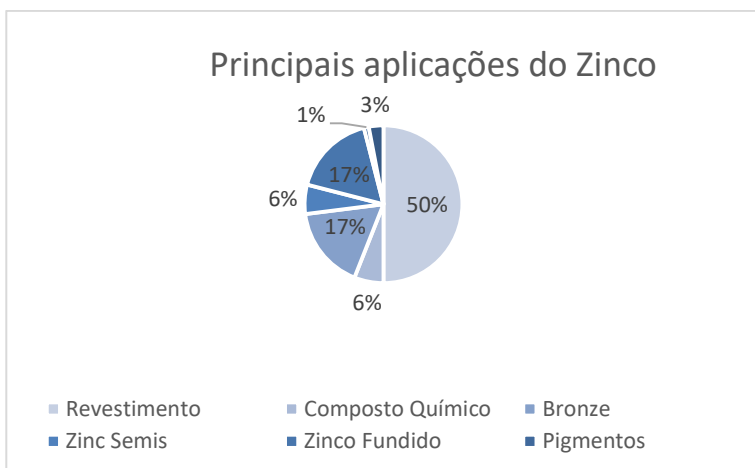
Ele é encontrado principalmente combinado a enxofre e oxigênio, sob a forma de sulfeto ou de óxido, podendo estar associado ao chumbo, cobre, prata e ferro. Sua forma mais comum é esfalerita ((Zn.Fe)S) ou blenda de zinco, e ocorre com maior frequência em rochas calcárias. Outros importantes minérios de zinco são willemita ( $Zn_2SiO_4$ ), smithsonita ( $ZnCO_3$ ), calamita ou hemimorfita ( $Zn_4Si_3O(OH)_2$ ), wurtzita (Zn,Fe)S, franklinita (Zn,Mn)O.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hidrozincita [ $2ZnO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ ] e zincita ou óxido de zinco (ZnO).<sup>[10]</sup>

Ele é um metal de transição interna, com número atômico 30, massa molar 65,382 g/mol, temperatura de fusão de 419,5°C e de ebulição de 907°C e densidade 7,14 g/mL.

O zinco é o quarto metal mais consumido no mundo, após ferro, alumínio e cobre<sup>[10]</sup>. Esse alto consumo se deve à sua importância. Biologicamente, ele é um dos metais mais importantes para o nosso metabolismo, seja na sua presença em enzimas, sua necessidade para o bom funcionamento do sistema imunológico, auxílio na cicatrização e na síntese de proteínas. Ele é fundamental também para manter o equilíbrio ácido-base no organismo e manter em ordem as percepções de sabor e odor.

Além da sua importância biológica, o zinco é bastante usado também para proteger estruturas de ferro e de aço, visto que é um material resistente a corrosão e fácil de ser aplicado. Entre as inúmeras aplicações industriais desse metal, temos seu uso em pigmentos, *zinc semis* (estruturas como folhas, placas, pratos e hastes que serão vendidas e usadas na confecção de outros produtos), ligas, bronze, compostos químicos, baterias, revestimento e outros.

O revestimento de zinco representa metade do destino final do metal, sendo utilizado como revestimento na proteção do ferro e do aço carbono da corrosão causada por agentes naturais. Isso acontece porque o zinco atua como metal de sacrifício nessas estruturas, onde reage preferencialmente. Existem diversos métodos para produzir um revestimento à base de zinco e o mais comum é imergir as estruturas em um banho de zinco fundido, conhecido também como galvanização. No gráfico abaixo há as diversas aplicações industriais do metal e as correspondentes porcentagens.



**Figura 1.** Gráfico com as principais aplicações do zinco.

### 3.1.2 | Galvanização

O método mais conhecido como galvanização consiste na simples imersão da estrutura metálica em zinco fundido. Essa cobertura é realizada em quatro etapas, começando pela amarração do ferro, seguida pela lavagem dessa estrutura metálica com ácido a fim de preparar o metal para receber o zinco, imersão no revestimento fundido e posterior expedição. A segunda etapa é fundamental, pois essa lavagem com ácido dissolverá possíveis carepas de laminação do aço carbono criando, assim, poros de ancoragem mecânica para facilitar a adesão do metal de revestimento.





Fonte: American Galvanizers Association.

**Figura 2.** Banho de zinco fundido durante a galvanização.

A galvanização é usada principalmente no setor automotivo, construção civil e na produção de eletrodomésticos. Os compostos de zinco, como o óxido, é utilizado na agricultura, na indústria química, farmacêutica, na fabricação de pigmentos e borrachas<sup>[11]</sup>.

Para objetos muito grandes, como pontes e casco de navios, a proteção é feita através do uso de zinco líquido, como se fosse uma camada de tinta com a finalidade de proteger a estrutura da corrosão. Esse método é conhecido como galvanização a frio. Para navios e plataformas de petróleo utilizamos placas de zinco que se comportam como anodos de sacrifício, corroendo preferencialmente à estrutura de aço.

A galvanização, portanto, confere um revestimento que protege a estrutura metálica da corrosão. Além disso, ela apresenta vantagens como baixo custo inicial, rapidez no processo, conferindo resistência mecânica à estrutura revestida e é uma proteção com durabilidade, em torno de 20 anos.

### 3.2 | Reservas e Produção

As principais reservas minerais estão distribuídas entre Austrália, China, Peru, México, Cazaquistão, Estados Unidos e Canadá.<sup>[10]</sup>

A produção convencional de zinco em 2017 ficou estimada em 13.2 milhões de toneladas, 5% maior que em 2016. A produção na Índia aumentou significativamente devido à conclusão da mina subterrânea de Rampura Agucha. Outro crescimento significativo aconteceu na Mina Bisha na Eritreia e também na Mina de Antamina no Peru. Em 2017 o mercado de zinco metálico continuou com o déficit observado no ano anterior, com a demanda excedendo a produção. A produção nos Estados Unidos caiu 9% decorrente de paralisações na mina Lucky Friday em Idaho e queda na produção da Red Dog Mine, no Alasca. Coincidentemente com o aumento no interesse em investimentos e no déficit entre consumo e produção, o preço do zinco subiu cerca de 16% nos nove primeiros meses de 2017 para uma média de \$1,50/libra em setembro, quando em janeiro custava \$1,29/libra.<sup>[10]</sup>

Além disso, em 2017, cerca de 25% (33 mil toneladas) do zinco produzido nos Estados Unidos foi advindo de fonte secundária do metal, como resíduos de galvanoplastia e óxido de zinco recuperado do pó dos fornos elétricos à arco. Estima-se, também, que a reserva mundial de zinco é de aproximadamente 1,9 bilhões de toneladas.<sup>[10]</sup>

A título de curiosidade, algumas das minas supramencionadas podem ser vistas nas imagens abaixo. Inicialmente é mostrada a mina Red Dog, a maior mina de zinco do mundo. Seu acesso é feito apenas por aeronaves ou balsas, no verão, e utiliza métodos convencionais da mineração para a sua extração.

Em seguida pode ser visto a mina de Rampura Agucha, na Índia. Ela é a segunda maior mina de zinco do mundo e uma das maiores minas a céu aberto, além de conter reservas de até 14,1% de zinco. Por fim, pode ser vista a mina de Antamina, que é operada em um consórcio e sendo classificada como a quinta maior produtora de zinco. Ela é a maior mina de cobre do mundo e produz, além de zinco, prata, chumbo e molibdênio.



Fonte: Teck.com

**Figura 3.** Mina Red Dog.



Fonte: miningandconstruction.com

**Figura 4.** Mina de Rampura Agucha.



Fonte: [www.antamina.com](http://www.antamina.com)

**Figura 5.** Mina de Antamina.

### 3.3 | Formas Atuais de Exploração

Existem duas formas principais de se obter zinco, o processo hidro/eletrometalúrgico e o processo térmico. O processo produtivo de zinco mais relevante é o hidro/eletrometalúrgico, responsável por cerca de 87% da produção desse metal. Dentre esses processos, o processo RLE (do inglês, *Roasting-Leaching-Electrowinning*) responde a aproximadamente 72% da produção mundial de zinco, enquanto que o restante fica por conta de processos por lixiviações atmosférica e sobressão<sup>[9]</sup>.

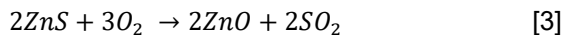
#### 3.3.1 | O Processo Eletrometalúrgico<sup>[5]</sup>

O processo RLE é composto de quatro etapas. Resumidamente, o minério é retirado da mina, com teor de 3 a 20%; o sulfeto de zinco é concentrado por flotação, alcançando 45% de teor metálico; esse concentrado é transformado em óxido de zinco (ZnO) por ustulação e em seguida, o óxido é

lixiviado a sulfato gerando uma solução que será tratada na etapa de eletrólise, chegando a um teor metálico superior à 99%.

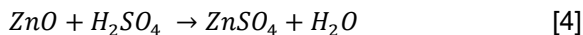
Inicialmente, o minério é extraído, britado, passa por moinhos de bola e é então concentrado por flotação. Essa etapa concentra o minério sulfetado pois remove impurezas, como compostos de chumbo e resíduos da rocha minerada.

Uma vez concentrado, o sulfeto de zinco é levado a óxido por ustulação. A ustulação é uma calcinação que promove a alteração no número de oxidação do composto. Para o caso do sulfeto de zinco, a principal reação que ocorre é a sua transformação em óxido.

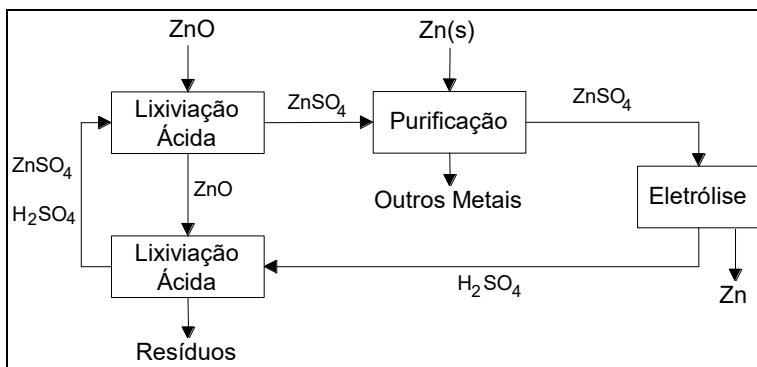


O dióxido de enxofre, subproduto da reação, é geralmente convertido em ácido sulfúrico em alguma planta próxima a fundição.

O óxido de zinco é lixiviado com ácido sulfúrico para formar a solução eletrolítica de sulfato de zinco. A principal reação dessa conversão é:



O esquema abaixo explica de forma simplificada a lixiviação do óxido de zinco com ácido.



**Figura 6.** Lixiviação do óxido de zinco a sulfato.

A última etapa consiste na recuperação do zinco metálico a partir da eletrólise de uma solução de sulfato de zinco. O zinco é depositado no catodo, preferencialmente de alumínio. A cada 24-72 horas, o zinco é removido do eletrodo, fundido e moldado em lingotes. Esse metal final tem uma elevada pureza, de aproximadamente 99,96%.

### 3.3.1.1 | Alternativa ao processo de produção de sulfato de zinco: Biolixiviação

Novas tecnologias para a mineração estão sendo desenvolvidas com o intuito de dispensar a etapa de calcinação, obtendo, portanto, o sulfato de zinco a partir do sulfeto metálico. Altas taxas de extração (99%) a partir de minérios com baixas quantidade de zinco (5%) são conseguidas utilizando a ação de microrganismos. A biolixiviação é um processo hidrometalúrgico, que consiste em uma lixiviação realizada por micro-organismos acidófilos e quimiotróficos. Esse processo causa a dissolução de sulfetos

minerais, resultando na solubilização de metais de interesse, tais como cobre, níquel, zinco entre outros, a partir dos seus respectivos sulfetos minerais<sup>[14]</sup>.

Essa tecnologia apresenta uma série de vantagens econômicas e operacionais. Comparando-se com outros processos hidrometalúrgicos, a biolixiviação promove a economia dos insumos utilizados no processo (ácidos e agentes oxidantes), uma vez que os micro-organismos podem produzir tais insumos a partir dos constituintes minerais. Outra vantagem é o baixo requerimento de energia, se comparado a um processo pirometalúrgico e a outros processos hidrometalúrgicos, os quais dependem de reatores (abertos ou sob pressão). Além disso, esse processo exige baixo investimento de capital inicial e baixo custo operacional, devido à simplicidade dos equipamentos e instalações utilizados<sup>[15][16]</sup>.

Assim, a biolixiviação também é uma forma de viabilizar jazimentos de baixos teores. Resumidamente, um meio lixiviante, rica em bactérias, percola a pilha contendo sulfetos minerais, produzindo soluções de sulfato dos metais de interesse, o sulfato de zinco nesse caso, que pode ser concentrada e purificada por extração por solvente e, então, o zinco é eletrorrecuperado.

### 3.3.2 | O Processo Térmico<sup>[5]</sup>

O processo térmico utiliza o Imperial Smelting Furnace, ISF, inventado e desenvolvido em Bristol, na Inglaterra. Não é tão atrativo devido aos custos elevados com energia e elevado índice de emissões atmosféricas. Sua vantagem é a produção simultânea de zinco e chumbo a partir de óxidos aglomerados.

Nesse processo, um alto-forno é carregado com os óxidos e coque quente. Ar quente (1200-1350 °K) é soprado no forno através de ventaneiras. Ao final do processo, o zinco recuperado contém cerca de 1,3% de chumbo e deve ser novamente destilado para chegar a 99.95% de pureza.

### 3.3.3 | A Importância de Rotas Alternativas

Foi visto que o revestimento de zinco é a sua principal aplicação industrial e que confere inúmeras características à estrutura revestida, entre elas a alta durabilidade. No entanto, uma vez que a camada protetora é comprometida, devido à sua total oxidação, essa estrutura é descartada e novas são empregadas em substituição, fato que estimula a extração dos metais envolvidos, especialmente o zinco. Mas descartada aonde?

Preocupados com o futuro, novos conceitos para antigas práticas estão em alta no cenário tecnológico. São esses os conceitos de economia circular e mineração urbana, que de forma resumida, nada são além de obter matérias-primas a partir de resíduos incentivando assim a reciclagem e o desenvolvimento sustentável.

#### 3.3.3.1 | *Economia circular* <sup>[12][13]</sup>

A economia circular é uma alternativa ao modelo atual de produção de bens e serviços baseado em “extrair, transformar e descartar” que se torna cada vez mais insustentável. Ela busca redefinir a noção de crescimento e progresso, que antes era algo linear e passa a ser agora circular, onde sistemas naturais devem regenerados, produtos e materiais entram em ciclos de uso e assim resíduos e poluição são diminuídos e, quem sabe, eliminados.



A ideia desse conceito é repensar a forma como a sociedade atual produz e consome, objetivando transformar os sistemas lineares em sistemas vivos. Quando aplicado a metais, é notável que eles constroem equipamentos que não serão degradados pela natureza. Dessa forma, o pensamento circular vê uma oportunidade de reciclar suas peças e seus metais de formação a fim de manter sua qualidade e utilidade além dos produtos individuais e reaproveitá-los. Ele transforma resíduo em recurso. Além de reduzir o acúmulo de resíduos eletrônicos e sucatas, esse pensamento circular incentiva o uso sustentável de bens minerais não renováveis e reduz a necessidade de novas explorações e atividades mineradoras.

### 3.3.3.2 | *Mineração urbana*

Paralelamente ao conceito de economia circular há o conceito de mineração urbana, afinal, obter matérias-primas tendo como fonte resíduos industriais é uma forma de tornar cíclica a área técnica. A reciclagem desses resíduos viabiliza a criação de novos produtos e minimiza a atividade mineradora de forma irresponsável, já que existe uma forma de obter a matéria-prima através da reutilização de resíduos do seguimento industrial como automóveis, eletrodoméstico e sucatas eletrônicas.

### 3.3.3.3 | *Reciclagem de zinco*

Existem diversas formas de reciclar o zinco e isso se deve basicamente a alta variedade de estruturas metálicas que ele é capaz de revestir. Para sucatas novas, uma nova fusão é suficiente para disponibilizar o produto para uso novamente. Quando há somente interação física entre os metais, pode-se separá-los manualmente ou utilizando peneiras considerando o

tamanho como fator de separação; imãs se for considerada as propriedades magnéticas do metal; e até mesmo flotação quando levado em conta a densidade de cada um. No caso de interações químicas com não-ferrosos, o zinco pode ser separado através de fusões seletivas em fornos. Entretanto, novas tecnologias incentivam o uso de lixiviação alcalina para reciclar esse metal.<sup>[11]</sup>

Apenas uma pequena parcela do zinco reciclado vem de “sucatas novas” produzidas pela galvanização, fábricas de bronze, plantas de fundição e outras atividades que consomem zinco. A maioria do zinco reciclado vem de sucatas antigas como peças galvanizadas de automóveis vindas de ferro-velho, produtos de bronze e zinco.<sup>[11]</sup>

Apesar de provenientes de diferentes fontes, revestindo diversas estruturas e podendo ser sucatas mais ou menos deterioradas, uma vez que o zinco é recuperado de forma isolada, suas características são constantes e não há distinção entre elas. Uma vez recuperado, o metal pode ser usado novamente na galvanização, evitando a necessidade de realizar novas prospecções extrações. Além disso, a eficiência da reciclagem varia com a quantidade de etapas que a estrutura metálica precisar ser submetida até o zinco metálico ser recuperado.<sup>[11]</sup>

Dessa forma, a reciclagem do metal deve ser pensada não somente como um incentivo a práticas sustentáveis para a exploração de bens minerais não renováveis, como também como uma forma de reutilizar sucatas, evitar o acúmulo de resíduos e como opção ao déficit entre a demanda e a produção de zinco, que é uma realidade.<sup>[10]</sup>

### 3.4 | Eletrólise do Zinco<sup>[14]</sup>

A eletrólise é usada para recuperar o zinco que se apresenta em solução quer em solução ácida (*i.e.*, como o cátion  $Zn^{2+}$ ) ou em solução alcalina (*i.e.*, como o ânion  $ZnO_2^{2-}$ ).

De maneira geral, a eletrólise é um processo químico que envolve a transferência de cargas entre eletrodos. Essa transferência pode ser um processo catódico, onde uma espécie é reduzida por receber elétrons do eletrodo, ou pode ser anódico, onde uma espécie é oxidada por doar elétrons para o eletrodo.

#### 3.4.1 | Leis de Faraday

As substâncias eletrolisadas pela ação da corrente elétrica se decompõem nos eletrodos observando-se a liberação de gases, deposição de metais e formação de íons em solução.

A eletrólise de soluções aquosas contendo íons metálicos, processo que ocorre por ação da corrente elétrica, proporciona a deposição, na superfície catódica, do metal em solução, nesse caso o zinco metálico, tendo como reação secundária e simultânea o desprendimento de hidrogênio. Na superfície anódica ocorre o desprendimento de oxigênio e geração de íons hidrogênio, fato que acarreta o abaixamento do pH da solução.

É possível se determinar a massa dessas substâncias empregando-se as leis de Faraday.

**1ª Lei de Faraday** – a massa de substância eletrolisada e a quantidade de eletricidade que atravessa o sistema são diretamente proporcionais.

$$m = \alpha \cdot Q \quad [5]$$

Onde:

$m$  = massa da substância em estudo

$\alpha$  = constante de proporcionalidade

$Q$  = quantidade de eletricidade (Coulombs – C)

Sabe-se que:  $Q = I \cdot t$

$I$  = corrente elétrica (Ampères – A)

$t$  = tempo (segundos – s)

**2ª Lei de Faraday** – a massa da substância eletrolisada e seu equivalente-grama são diretamente proporcionais.

$$m = \alpha \cdot E \quad [6]$$

Onde  $E$  é o equivalente grama da substância. Para o zinco esse valor é de 1,220 g/A.h.

A constante de proporcionalidade ( $\alpha$ ) equivale ao inverso da constante de Faraday ( $F=26,8$  A.h). Um Faraday corresponde à quantidade de eletricidade (carga) capaz de eletrolisar 1 equivalente-grama de substância. Vale 96500 Coulombs.

$$m = \frac{E \cdot Q}{96500} \quad \text{ou} \quad m = \frac{E \cdot I \cdot t}{96500} \quad [7]$$

### 3.4.2 | Eficiência de Corrente

Num processo de recuperação eletrolítica, é esperado que toda a corrente aplicada seja usada para a eletrodeposição do metal de interesse. Se parte dela é usada para viabilizar a ocorrência de alguma reação secundário, considera-se desperdício de

energia e conseqüentemente, de recursos financeiros. Por exemplo, no caso no zinco, uma certa quantidade de hidrogênio é reduzida juntamente com o metal.

Assim, ficou definido que eficiência de corrente é a razão entre a massa real de uma substância liberada de um eletrólito, pela passagem da corrente, e a massa teórica calculada pela lei de Faraday. Pode-se medi-la da seguinte forma:

$$EC(\%) = \frac{q_{processo}}{q_{teórico}} \times 100 = \frac{m_{depositada}}{m_{teórica}} \times 100 \quad [8]$$

Para medir a carga  $q$  utiliza-se um amperímetro e um cronómetro, a massa depositada é calculada por diferença, enquanto que a massa teórica é calculada pela Lei de Faraday.

Na prática, a eficiência de corrente para a deposição do zinco, a partir dos licores ácido e alcalino puros, será sempre inferior a 100%, visto que a reação de desprendimento de hidrogênio estará sempre concorrendo com a reação de redução dos íons de zinco (*i.e.*,  $Zn^{2+}$  ou  $ZnO_2^{2-}$ ) pela corrente aplicada e será cada vez menor à medida que a concentração de zinco em solução decresce no decorrer desse processo eletrolítico.

## 4 | METODOLOGIA

Por ser o zinco um elemento anfótero, duas rotas de recuperação desse metal, a partir da sucata de aço galvanizado, são possíveis: as rotas ácida e alcalina. No entanto, antes de começar o processo de extração do metal é preciso conhecer a sucata que se está trabalhando e, conseqüentemente, o teor de zinco na amostra.

Na figura abaixo podemos ver um exemplo da sucata que foi utilizada nos testes e como sua superfície se altera com a preferencial oxidação do zinco em relação ao metal menos nobre que ele está protegendo.



**Figura 7.** Sucata com a camada de zinco sem sofrer oxidação e sucata com a camada de zinco já oxidada.

### 4.1 | Análise do Teor de Zinco na Amostra

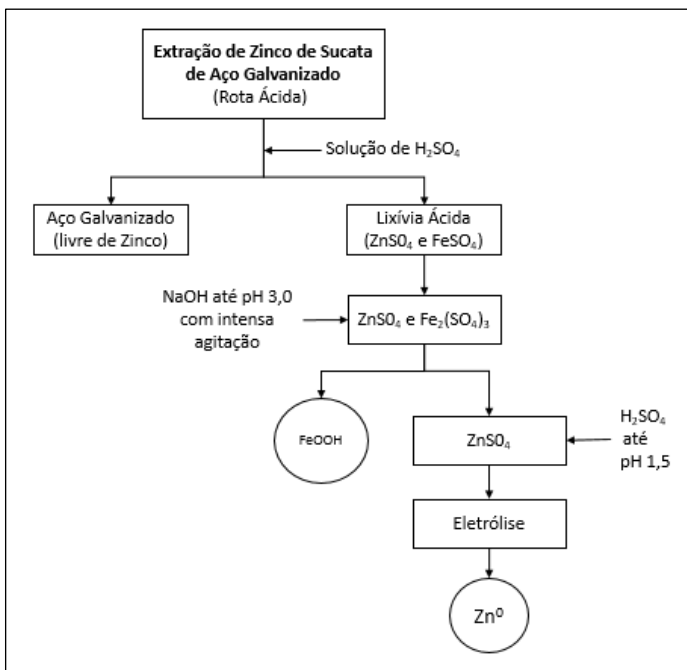
O teor de zinco na amostra foi avaliado por diferença entre a massa inicial da sucata e a massa da mesma sucata após completa dissolução do zinco em ácido sulfúrico concentrado. Usou-se o meio ácido para garantir que todo o metal, quer na forma metálica ou na forma de óxido, fosse solubilizado.

Dessa forma, adicionou-se 500 mL de solução ácida sulfúrica em 230,53g de amostra de sucata e agitamos até observar total remoção do zinco. A sucata foi lavada, secada e pesada para ver a diferença de massa. Essa observação foi visual e baseada na cor da sucata que antes, com a camada protetora de zinco, apresentava cor prateada e depois da remoção dessa camada constatou-se uma cor mais escura da estrutura do aço.

## 4.2 | Extração de Zinco via Rota Ácida

Como esperado, a rota ácida dissolveu o zinco, por ação de uma solução de ácido sulfúrico, gerando uma lixívia contendo sulfato ferroso ( $\text{FeSO}_4$ ) e sulfato de zinco ( $\text{ZnSO}_4$ ). O sulfato ferroso pode ser oxidado a sulfato férrico utilizando-se o peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Essa solução de sulfato férrico e sulfato de zinco é, então, tratada com hidróxido de sódio, para a elevação o pH da lixívia até 3,0, com agitação intensa, onde o ferro é precipitado, na forma de oxi-hidróxido férrico (*i.e.*,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , conhecido como goetita), e o zinco é, posteriormente, recuperado por eletrólise. Apesar da contaminação com ferro, essa rota se mostrou mais efetiva, visto que o ácido ataca toda a cobertura de zinco (*i.e.*,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Zn}$ ) possibilitando, também, a recuperação do ferro. Este último, pode ser recuperado simplesmente na forma de goetita, pigmento de alto valor agregado; maghemita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), com propriedades magnéticas; e há, também, a utilização do hidróxido de ferro em complexo dextrano como veículo *q.s.p.* em medicamentos devido às suas propriedades absorptivas.

A Figura abaixo mostra um diagrama de blocos dessa rota extrativa.



**Figura 8.** Esquema da extração via rota ácida.

### 4.3 | Extração de Zinco via Rota Alcalina

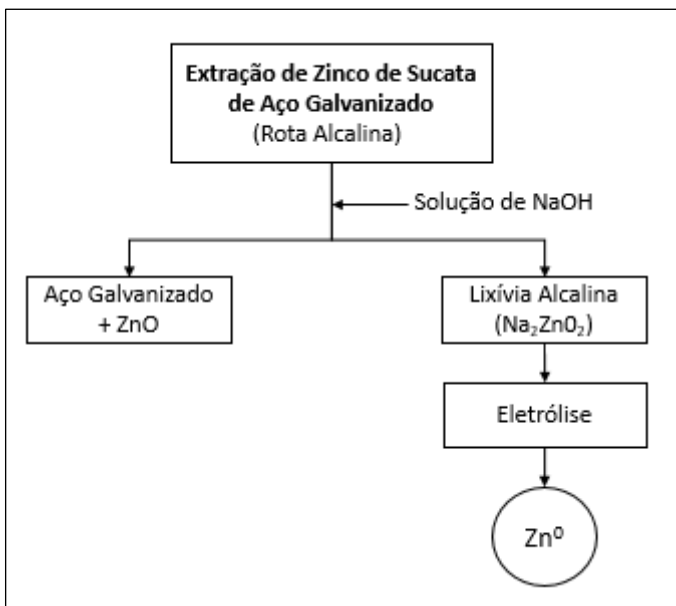
A rota alcalina é baseada na dissolução do zinco em solução de hidróxido de sódio separando o aço galvanizado livre de zinco e geração de uma solução de zincato de sódio ( $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ ).

Essa solução pode, também, ser tratada por eletrólise para a eletrorrecuperação do zinco contido em sua forma metálica. Nesta opção há a dissolução apenas de zinco metálico, pois a solução de hidróxido não ataca o aço carbono. No entanto, ela não se mostra tão efetiva visto que o recobrimento de zinco



metálico, que atua como metal de sacrifício, se oxida para proteger o substrato menos nobre formando óxido de zinco (ZnO) que não reage com o meio alcalino, reduzindo a efetividade dessa rota.

O diagrama de blocos abaixo mostra, de forma simplificada, como se dá essa forma de extração.



**Figura 9.** Esquema da extração via rota alcalina.

#### 4.3.1 | Caracterização do Depósito de Óxido de Zinco

Ao sofrer choques mecânicos dentro do tambor rotatório, a amostra de sucata, constituída por pedaços de chapa de aço galvanizado, experimenta uma abrasão entre essas placas metálicas liberando, mecanicamente, a camada de óxido de

zinco ancorado na superfície do substrato de aço carbono proporcionando, assim, a dissolução do zinco metálico remanescente. O óxido de zinco deslocado se acumula na base do sistema reacional. Esse composto insolúvel foi identificado e caracterizado por meio da difração de raios-X.

#### 4.4 | Preparação das Amostras

A sucata de aço galvanizado pode ser proveniente de diversas estruturas como grades, *guard rails*, placas de navio e folhas de flandres (nosso caso). A sucata da oficina mecânica do CETEM foi processada na guilhotina para produzir amostras com dimensões de 2 x 2 cm que compuseram um montante de amostras de, aproximadamente, 230 g que foram utilizadas em cada teste de lixiviação. A Figura 10 mostra como foi realizado o preparo das amostras.



**Figura 10.** Preparação das amostras para os testes de extração.

## 4.5 | Análise do Tempo Necessário para Extração

Antes de iniciarmos os testes sistemáticos, foi preciso conhecer o comportamento da sucata em ambas as soluções, ácida e alcalina, e o tempo necessário para a total extração do zinco contido.

Para a análise do tempo, fixamos os parâmetros de concentração dos reagentes em 0,1M, tempo de extração igual a 60 minutos e velocidade de rotação do tambor em 30 rpm.

Uma amostras de, aproximadamente, 230g de sucata foi cotatada com solução de ácido sulfúrico e hidróxido de sódio. Alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos para o acompanhamento da extração do zinco e estas foram enviadas à Coordenação de Análises Mineiras (COAM) do CETEM, para a quantificação das concentrações de zinco e ferro, no caso da rota ácida, e de zinco no caso da rota alcalina, por espectrometria de absorção atômica.

O sistema reacional pode ser visto na Figura 11. Ele é composto por um tambor rotatório, dotado de um inversor de frequência para a variação da velocidade de rotação do tambor, com a amostra metálica em seu interior, e uma bomba magnética para a homogeneização da solução.



**Figura 11.** Sistema reacional utilizado na lixiviação da amostra de sucata.

#### 4.6 | Testes de Extração

Para esta etapa da recuperação do zinco foram testados parâmetros operacionais para a definição das melhores condições para a dissolução desse metal. Foi realizado um Planejamento Fatorial Completo  $2^3$  com o objetivo de avaliar qual deveria ser a combinação dos parâmetros operacionais mais adequada para a extração de zinco a partir da sucata de aço galvanizado. Os parâmetros testados foram concentração do ácido sulfúrico (0,1 e 0,3M), tempo de reação (30 e 60 minutos) e rotação do tambor sextavado (30 e 60 rpm). O sistema reacional utilizado pode ser visto na Figura 11, constituído de um tambor rotatório, com uma bomba magnética, para a homogeneização da solução, e um inversor

de frequência para propiciar a variação da rotação do tambor contendo a amostra metálica. Além disso, é importante ressaltar, também, que todos os testes foram realizados de acordo com tal planejamento fatorial e posterior tratamento estatístico dos resultados.

#### **4.7 | Testes de Soluções Concentradas**

Após avaliarmos os resultados dos testes de extração e encontrarmos a melhor combinação para cada rota, fizemos ensaios de lixiviações continuadas para a devida concentração das lixívias em zinco visando a devida utilização nos teste posteriores de eletrorecuperação. Essa concentração foi feita repondo a sucata a ser lixiviada pela solução e mantendo a solução dentro do tambor, de forma a concentrar tal solução nesse metal.

#### **4.8 | Ensaios de Eletrólise**

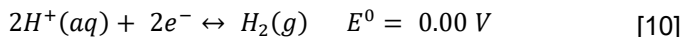
Após os testes exploratórios de recuperação, visando encontrar a melhor condição para cada rota de lixiviação, foram iniciados os testes de eletrorecuperação de zinco dessas lixívia. Nesta etapa utilizamos uma célula eletrolítica com dois anodos inertes DSA® (*dimensionally stable anode*: titânio coberto com óxido de irídio  $\text{IrO}_2$ ) e um catodo de alumínio onde ocorreu a deposição do zinco metálico. Foi selecionado um anodo de alumínio devido a condição eletroquímica de melhor sobrevoltagem para a eletrodeposição do zinco, o que já é prática convencional industrialmente, e foram usados dois anodos e um catodo para maximizar a deposição do zinco em ambas as faces do catodo.

Entretanto, foi preciso considerar que o alumínio é um elemento anfótero, este se mostra muito reativo em contato com ambos os eletrólitos utilizados (*i.e.*, soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) necessitando, conseqüentemente, de ser inserido em ambas as soluções já devidamente polarizado catodicamente, ou seja já conectado ao polo negativo da fonte de corrente.

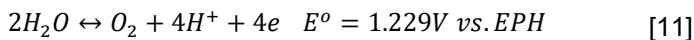
A lixívia utilizada possuía concentração de 50 g/L em zinco e em pH 1,0. Uma diferença de potencial de 4,3 volts foi aplicada ao sistema eletrolítico o que gerou uma corrente de 4,5 ampères, com o auxílio de uma fonte externa de corrente. O catodo foi, inicialmente, pesado para a posterior quantificação da massa de zinco depositado após cada teste de eletrorrecuperação. A massa inicial foi de 36,56g. A duração do teste foi de 3 horas e o depósito de zinco metálico foi deslocado do catodo de alumínio ao término de cada teste.

A principal reação catódica é a redução dos íons Zn<sup>2+</sup> a zinco metálico (*i.e.*, Reação1). Como reação secundária ocorreu a redução dos íons hidrogênio a hidrogênio molecular (*i.e.*, Reação 2). Já no anodo, como reação principal, ocorreu o desprendimento de oxigênio (*i.e.*, Reação 3).

Reações catódicas:



Reação anódica:

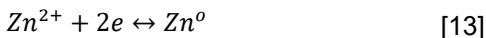


#### 4.8.1 | Consumo Específico de Energia e Eficiência de Corrente

O consumo específico de energia (CEE), em  $\text{kWh.t}^{-1}$ , foi calculado a partir dos valores de voltagem da célula (*i.e.*, VC), medida com um multímetro entre o catodo de alumínio e o anodo DSA® (*i.e.*, tela de titânio revestida com óxido de irídio -  $\text{IrO}_2$ ), utilizando a seguinte expressão:

$$CEE = \frac{n.F.VC}{3,6M.EC} \quad [12]$$

Onde  $n$  representa o número de elétrons na redução dos íons  $\text{Zn}^{2+}$ .



$F$  a constante de Faraday (*i.e.*,  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ ),  $M$  o peso atômico do zinco (*i.e.*,  $65,38 \text{ g.mol}^{-1}$ ) e  $EC$  a eficiência de corrente na deposição de zinco. De posse das massas de zinco depositadas no catodo, a eficiência de corrente foi avaliada de acordo com a seguinte expressão;

$$CE = \left( \frac{n.F.m}{I.t.M} \right) \quad [14]$$

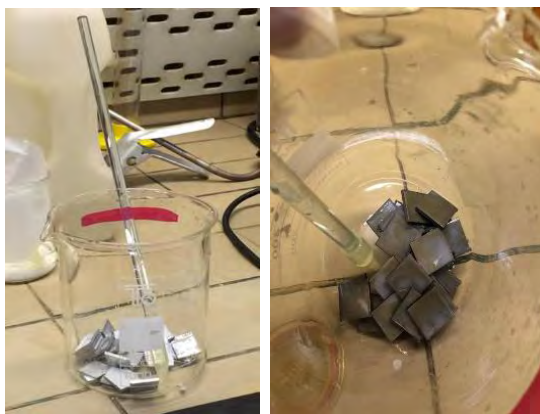
Onde  $m$  representa o peso do zinco depositado com o tempo de eletrólise,  $I$  a intensidade de corrente aplicada e  $t$  o tempo de eletrólise.

## 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 | Teor de Zinco na Amostra

A amostra inicial, de 230,526 g, foi contatada com 500 mL de uma solução de ácido sulfúrico em concentração de 30% v/v por um tempo suficiente para a total dissolução de camada de zinco, fato observado quando do total desaparecimento da coloração prateada do zinco metálico permanecendo o substrato de aço carbono com sua característica de coloração mais escura. A solução obtida foi analisada por espectrometria de absorção atômica para a devida quantificação do teor de zinco que foi de 1,5%.

Na Figura 12 podemos comparar as imagens da amostra inicial e da amostra após lixiviação ácida.



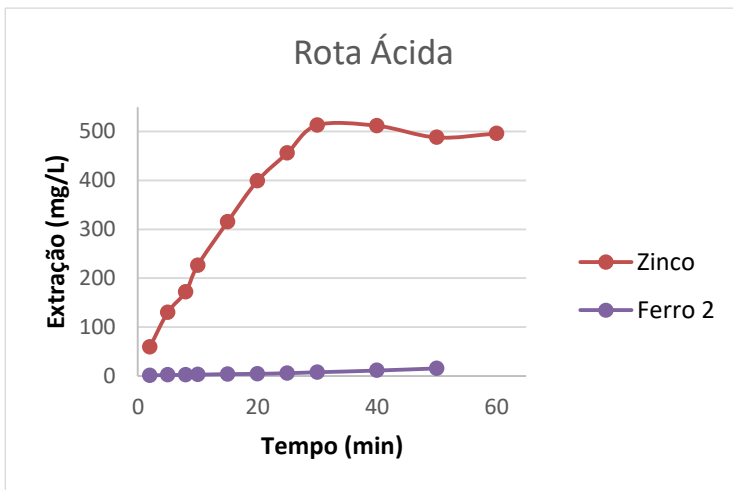
**Figura 12.** Amostra antes (esquerda) e após (direita) lixiviação com solução de ácido sulfúrico.



## 5.2 | Análise do Tempo Necessário para Extração

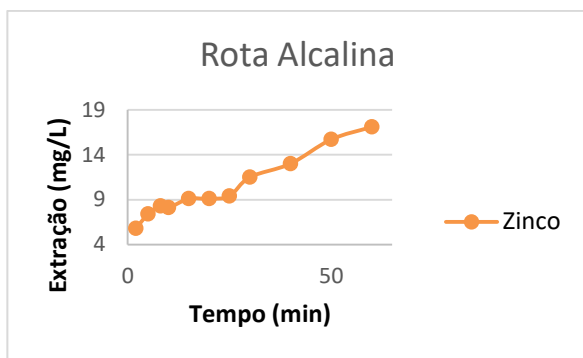
Visando avaliar o comportamento da sucata quando exposta às soluções ácida e alcalina, fixamos os parâmetros em: concentração do reagente em 0,1M, tempo de extração igual a 60 minutos e velocidade de rotação do tambor em 30 rpm.

Para a rota ácida podemos observar a predominante extração do zinco mas também a conseqüente extração de ferro, em menores proporções. Ao final de 60 minutos de teste tivemos uma extração de zinco de 496 mg/L e de ferro de 19,8 mg/L utilizando uma solução 0,1M de ácido sulfúrico.



**Figura 13.** Gráfico com o comportamento da sucata em uma lixiviação ácida.

Para a rota alcalina observamos somente a extração do **zinco**, visto que óxido de zinco não reage com a solução alcalina. Ao final de 60 minutos de teste a extração de zinco usando solução 0,1M de hidróxido de sódio foi de 17,1mg/L.



**Figura 14.** Gráfico com o comportamento da sucata em uma lixiviação alcalina.

### 5.3 | Testes Exploratórios

Buscando encontrar a melhor condição para ambas as rotas extrativas, foi feito um Planejamento Fatorial Completo  $2^3$  para combinar os parâmetros a serem variados.

Conhecendo-se dados como a massa da amostra, teor de zinco no aço galvanizado estudado, volumes das alíquotas e os resultados analíticos, foi possível calcular a porcentagem de extração desse metal de acordo com a variação dos parâmetros já mencionados. A Tabela 1 mostra as combinações dos fatores escolhidos para avaliação no presente estudo, bem como os respectivos percentuais de extração de zinco para cada uma das combinações. Como esperado, a rota ácida, por possibilitar a extração de zinco tanto a partir do zinco metálico quanto a partir da camada de óxido, transformando ambas as fases em sulfato de zinco, apresentou maiores extrações que às obtidas pela rota alcalina pelos motivos supramencionados.

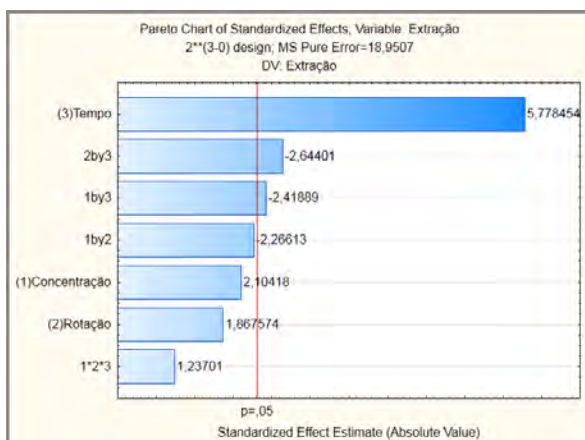
A Tabela 1, abaixo, apresenta os resultados do planejamento fatorial, com os parâmetros variados em cada teste e suas respectivas porcentagens de extração. Os ensaios 9 ao 16 foram as réplicas.

**Tabela 1.** Porcentagens de extração de zinco nos ensaios de lixiviações ácida e alcalina.

Ensaio	Réplica	[Reagente] (M)	Rotação (rpm)	Tempo (min)	% Extração Zn Ácida	% Extração Zn Alcalina
1	1	0,1	30	30	64,06	1,77
2	1	0,3	30	30	79,34	5,74
3	1	0,1	60	30	78,41	1,84
4	1	0,3	60	30	80,94	7,03
5	1	0,1	30	60	80,41	2,56
6	1	0,3	30	60	85,19	15,70
7	1	0,1	60	60	85,82	3,77
8	1	0,3	60	60	83,86	12,09
9	2	0,1	30	30	57,91	1,73
10	2	0,3	30	30	77,57	7,37
11	2	0,1	60	30	78,45	2,43
12	2	0,3	60	30	80,36	8,65
13	2	0,1	30	60	94,14	2,94
14	2	0,3	30	60	92,47	11,94
15	2	0,1	60	60	89,83	3,40
16	2	0,3	60	60	85,94	13,61

### 5.3.1 | Rota Ácida

A partir da análise feita no Software Statistica 12, observou-se que os fatores concentração do reagente e rotação do tambor, a interação concentração-rotação (representada por 1by2) e a interação entre os três fatores (concentração, rotação e tempo de reação, representada por 1\*2\*3 na Figura 15) não apresentam relevância estatística dentro dos níveis estudados. Isto não significa, no entanto, que esses fatores e suas interações não interfiram na extração de zinco. Também é possível verificar, através do Gráfico de Pareto (Figura 15), quais fatores e interações apresentam relevância estatística, comparando graficamente os dados contidos na tabela de ANOVA (dados não mostrados). Fatores e interações cujas barras estejam à direita de  $p = 0,05$  apresentam significância estatística.



**Figura 15.** Gráfico de pareto do planejamento experimental fatorial  $2^3$ .

Destacamos, principalmente, o tempo de reação como mais significativo no processo extrativo, confirmando que quanto maior a interação entre a solução e a sucata, melhor a

dissolução do zinco, pois o contato metal-ácido é maior. Além disso, temos também a interação entre o tempo e a rotação, visto que esta favorece a transferência de massa aumentando o contato da superfície do metal com o meio lixiviante no sentido de livrar a amostra metálica do material lixiviado e possibilitar, de modo mais efetivo, a chegada do agente lixiviante.

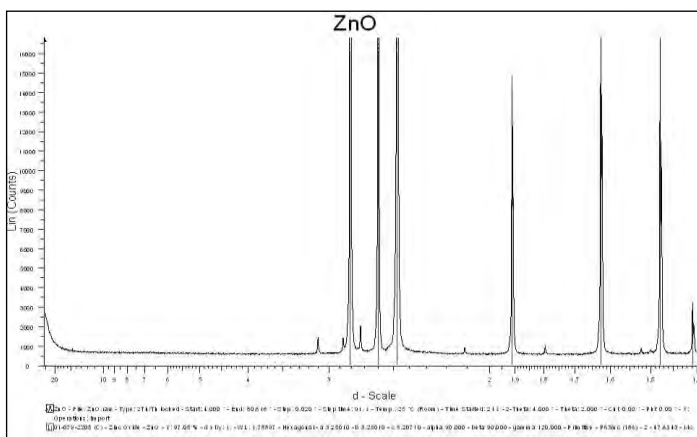
Além da concentração de zinco em cada alíquota, foi analisada a concentração de ferro em solução durante a rota ácida. Percebe-se que a concentração de sulfato ferroso aumenta no decorrer do processo de lixiviação ácida e que a partir do momento em que a maior parte da cobertura de zinco é transformada em sulfato, a concentração de ferro aumenta devido à sua exposição à solução de ácido sulfúrico.

**Tabela 2.** Informações e resultado do ensaio 13.

[Reagente] (M)	Rotação (rpm)	Tempo (min)	[Zinco] (mg/L)	% extração
0.1	30	60	536	94.14

### 5.3.2 | Rota Alcalina

Com relação aos testes com solução alcalina, os resultados de extração desse metal não foram tão expressivos visto que a camada de óxido de zinco formada na superfície do zinco metálico, como mecanismo de proteção do substrato de aço carbono, não é solúvel em meio alcalino, retardando, conseqüentemente, a dissolução do zinco metálico. A presença dessa camada foi confirmada pela análise por difração de raios-X, exposta na Figura 16.



**Figura 16.** Resultado da presença de óxido de zinco no sistema reacional.

O ensaio com maior extração foi o 6, que usamos a maior concentração e o maior tempo, mostrando a dificuldade da solução alcalina de atacar a superfície e chegar ao metal.

**Tabela 3.** Informações e resultados do ensaio 6.

[Reagente] (M)	Rotação (rpm)	Tempo (min)	[Zinco] (mg/L)	% extração
0.3	30	60	90,1	15,70

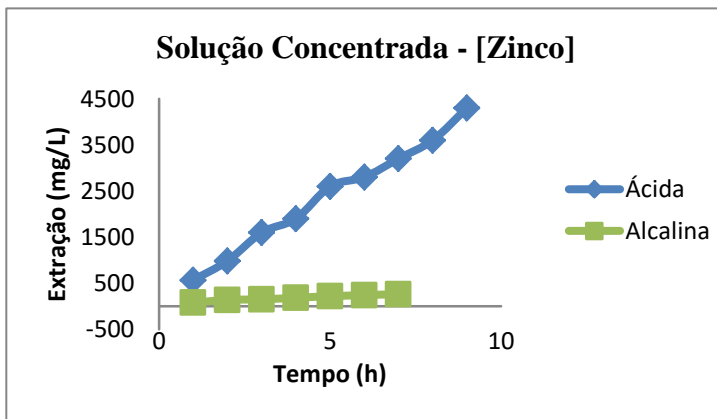
## 5.4 | Solução Concentrada

Após determinar as melhores condições de extração para cada rota, fizemos, também, teste com o tempo prolongado para concentrar essas soluções e estudar seu comportamento no processo de eletrorrecuperação do zinco contido. Para concentrar a solução lixiviante em zinco, amostras de sucata foram repostas frequentemente (*i.e.*, a cada uma hora de

reação) em se observando a total remoção do zinco de cada amostra em reação com a solução ácida. A melhor resposta para a rota ácida se deu com uma hora de teste, rotação de 30 rpm e concentração de ácido sulfúrico 0,1M, que resultou numa lixívia com 536 mg/L de zinco. Ao estendermos essa prática por nove horas, repondo a cada hora a sucata a ser lixiviada, chegamos a 4300 mg/L de zinco. Para a rota alcalina, ao expandirmos a prática por 7 horas vimos a concentração da lixívia chegar até 262 mg/L de zinco.

Dessa forma, em 9 horas de teste ácido concentramos a solução em 8 vezes, enquanto que em 7 horas da rota alcalina concentramos a solução alcalina em apenas 3 vezes, reforçando as dificuldades dessa rota.

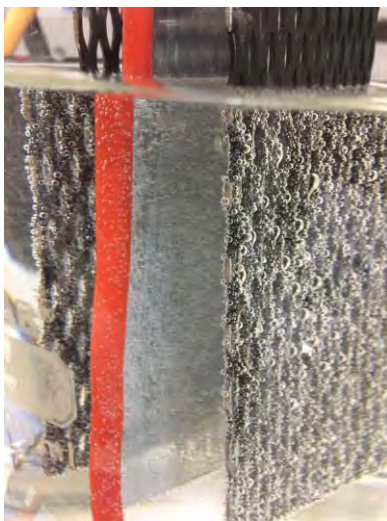
O gráfico da Figura 17 mostra o andamento desse ensaio.



**Figura 17.** Gráfico para o ensaio de concentração em zinco nas lixívias nas duas rotas utilizadas.

## 5.5 | Eletrólise do Zinco

Durante a eletrorrecuperação tivemos a redução do zinco e a liberação de hidrogênio molecular ocorrendo como reações catódicas, enquanto que no anodo tivemos a oxidação da água liberando, inclusive, íons de hidrogênio, responsáveis por baixar o pH da solução ao longo do processo eletrolítico. O desprendimento desses dois gases podem ser observados na superfície dos anodos e do catodo, na Figura 18.



**Figura 18.** Desprendimento de hidrogênio e oxigênio durante a eletrodeposição do zinco.

Os resultados da eletrólise estão na Tabela 4. Dessa forma, a massa obtida, por diferença, foi de 11,24 g.

Além disso, durante a eletrólise podemos observar que a eficiência de corrente para a deposição do zinco diminui com o tempo ao passo que a sua concentração também diminui,



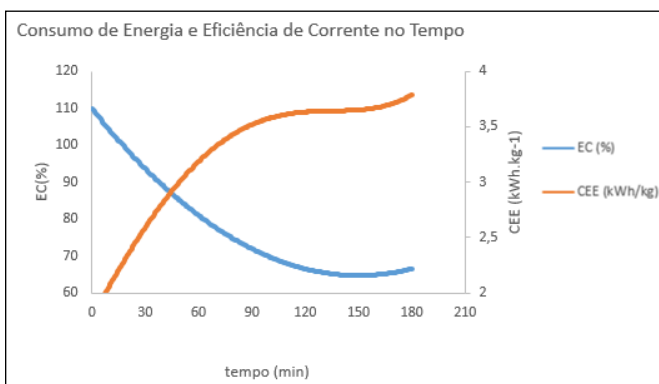
fazendo com que a reação de redução do metal compita com a redução de hidrogênio. Isso quer dizer que a quantidade de eletricidade que deveria ser usada somente para recuperar o metal também está sendo usada para produção de hidrogênio, que não é o objetivo do processo. Essa quantidade de eletricidade usada no processo é medida através do consumo específico de energia começa a aumentar.

De posse do conhecimento explicitado no item 4.8.1, a Tabela 4 foi criada como forma de resumir os dados obtidos com a eletrólise da lixívia ácida de sulfato de zinco.

As curvas de eficiência de corrente e consumo de energia no decorrer do processo eletrolítico foram plotadas utilizando os dados da Tabela 4 e podem ser observadas no gráfico da Figura 19.

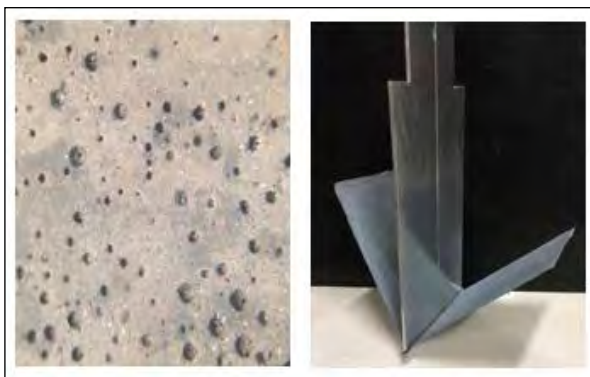
**Tabela 4.** Dados utilizados na confecção das curvas de eficiência de corrente e consumo de energia.

Tempo (min)	I (A)	V <sub>Célula</sub> (V)	C <sub>Zn</sub> (g/L)	EC (%)	CEE, (kWh.kg <sup>-1</sup> )
0	4,5	4,3	52,6	-	-
30	4,5	3,1	50,0	94,75	2,596
60	4,5	3,1	48,2	80,18	3,170
90	4,5	3,1	46,9	69,24	3,552
120	4,5	3,1	45,1	68,33	3,600
150	4,5	3,1	43,4	67,06	3,668
180	4,5	3,1	41,9	64,99	3,785



**Figura19.** Gráfico do consumo de energia e eficiência de corrente no tempo.

Ao finalizarmos a prática e desligarmos o sistema, retiramos o catodo de alumínio recoberto com zinco e “desplacamos” o depósito metálico de zinco, tendo, finalmente, uma placa desse metal que poderá ser reinserida no processo de galvanização. A placa retirada e sua imagem em microscópio óptico podem ser observadas na Figura 20.



**Figura 20.** Microscopia óptica e zinco metálico recuperado a partir de sucata de aço galvanizado.

## 6 | CONSIDERAÇÕES FINAIS

A rota ácida se mostra bastante atraente no que se refere à extração do zinco, tanto a partir do zinco metálico quanto do óxido de zinco, da referida sucata, com possibilidade, adicionalmente, de transformação do ferro dissolvido em distintos pigmentos (*i.e.*, goetita e magmita). Além disso, temos o tempo como principal parâmetro responsável pela total extração do zinco, visto que esse metal e seu óxido são altamente reativo em meio ácido. No entanto, a rota alcalina se mostrou pouco efetiva devido ao fato de que parte da camada de zinco metálico se encontra transformada em óxido de zinco, como resultado do mecanismo de proteção do substrato de aço carbono, que impede que todo o zinco contido seja solubilizado na formação de espécies solúveis de zinco (*i.e.*, zincato –  $\text{ZnO}_2^{2-}$ ). Tanto o tempo como a concentração da solução influenciam na extração, pois essa rota se mostra pouco efetiva devido a aparente passivação da superfície do zinco causada pela camada do óxido supramencionada.

A simulação do que seria a eletrorrecuperação da lixívia ácida foi extremamente satisfatória, pois conseguimos obter uma placa de zinco que permite futuras reaplicações do metal, confirmando a nossa afirmação inicial a respeito do reaproveitamento de sucatas para a obtenção do zinco metálico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] <http://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc>. Extraído da American Galvanizers Association.

[2] Vogel, Arthur Israel, 1905 – Química analítica qualitativa/Arthur I. Vogel; tradução por Antonio Gimeno 5. Ed. Rev. Por G. Svehla – São Paulo: Mestre Jou, 1981.

[3] Feigl, Fritz – Qualitative Analysis by Spot Tests – Inorganic and Organic Applications; 3. Ed. – New York: Elsevier Publishing Company, 1947.

[4] <http://www.nordicgalvanizers.com/miljon/Zincintheenvironment.htm>. Nordic Galvanizers.

[5] <http://www.essentialchemicalindustry.org/metals/zinc.html>. The Essential Chemical Industry – On line.

[6] Galvanizers Association of Australia (2012) The Basis of Hot Dip Galvanized Steel – First and Last Line of Defence.

[7] American Galvanizers Association (2010) Performance of Hot-Dip Galvanized Steel Product - In the Atmosphere, Soil, Water, Concrete, and More.

[8] M.N.C. Ijomah e A.I. Ijomah, Indian Journal of Chemical Technology, Chemical Recycling of Galvanized Steel Scrap, vol.10, March 2003, pp. 195-165.

[9] MARTINS, E.L. Investigação dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise de zinco e na qualidade dos depósitos metálico. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2013.

[10] U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2018: Zinc. U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/70194932>.

[11] U.S. Geological Survey, 2018, Recycling – Nonferrous Metal 1995: Zinc. U.S. Geological Survey, 24 p.

[12] Ellen MacArthur Foundation, <https://www.ellenmacarthurfoundation.org/>. Ellen MacArthur Foundation.

[13] Circular Economy Portugal, <https://www.circulareconomy.pt/principios/>. Circular Economy Portugal.

[14] ELECTROCHEMISTRY IN INDUSTRY, U. Landau; E. Yeager & D. Kortan

[15] TAO, H., DONGWER, L. (2014) Presentation On Mechanisms And Applications Of Chalcopyrite Bioleaching In Biohydrometallurgy – A Presentation. Biotechnology Reports, pag. 108 a 117.

[16] WATLING, H.R. (2006) The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides – A review. Hydrometallurgy, v. 84, p. 81-108.

[17] OLIVEIRA, Débora Monteiro. Potencialidade do Tensoativo Biológico (Ramnolipídio) Comercial na Biolixiviação de Minério Primário de Cobre. 2009. 94f. tese (Mestrado em Ciências – Área Ciências Biotecnológicas) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

[18] Zinc – A short Science Project for Primary Schools – Royal Society of Chemistry.

## SÉRIES CETEM

As Séries Monográficas do CETEM são o principal material de divulgação da produção científica realizada no Centro. Até o final do ano de 2017, já foram publicados, eletronicamente e/ou impressos em papel, mais de 320 títulos, distribuídos entre as seis séries atualmente em circulação: Rochas e Minerais Industriais (SRMI), Tecnologia Mineral (STM), Tecnologia Ambiental (STA), Estudos e Documentos (SED), Gestão e Planejamento Ambiental (SGPA) e Inovação e Qualidade (SIQ). A Série Iniciação Científica consiste numa publicação eletrônica anual.

A lista das publicações poderá ser consultada em nossa homepage. As obras estão disponíveis em texto completo para download. Visite-nos em <http://www.cetem.gov.br/series>.

### Últimos números da Série Tecnologia Ambiental

STA-99 – **Perdas de metais preciosos e liberação de mercúrio elementar durante a decomposição térmica de amálgamas: uma abordagem prática.** Luis Gonzaga Santos Sobral, Julia Nascimento Souza e Patrícia Correia de Araujo, 2018.

STA-98 – **Biodegradação de aminas: recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo.** Angéli Viviani Colling e Andréa Camardella de Lima Rizzo, 2017.

STA-97 – **Lama vermelha: caracterização e aplicações.** Paulo Fernando Almeida Braga, Flávio de Almeida Lemos, Ronaldo Luiz Corrêa dos Santos, Christine Rabello Nascimento e Luiz Carlos Bertolino, 2017.

## **INFORMAÇÕES GERAIS**

CETEM – Centro de Tecnologia Mineral  
Avenida Pedro Calmon, 900 – Cidade Universitária  
21941-908 – Rio de Janeiro – RJ  
Geral: (21) 3865-7222  
Biblioteca: (21) 3865-7218  
E-mail: [biblioteca@cetem.gov.br](mailto:biblioteca@cetem.gov.br)  
Homepage: <http://www.cetem.gov.br>

## **NOVAS PUBLICAÇÕES**

Se você se interessar por um número maior de exemplares ou outro título de uma das nossas publicações, entre em contato com a nossa biblioteca no endereço acima.

Solicita-se permuta.

We ask for interchange.



## Missão Institucional

Desenvolver tecnologias inovadoras e sustentáveis, e mobilizar competências visando superar desafios nacionais do setor mineral.

## O CETEM

O Centro de Tecnologia Mineral - CETEM é um instituto de pesquisas, vinculado ao Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações - MCTIC, dedicado ao desenvolvimento, à adaptação e à difusão de tecnologias nas áreas minerometalúrgica, de materiais e de meio ambiente.

Criado em 1978, o Centro está localizado no campus da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, na Cidade Universitária, no Rio de Janeiro e ocupa 20.000m<sup>2</sup> de área construída, que inclui 25 laboratórios, 4 plantas-piloto, biblioteca especializada e outras facilidades.

Durante seus 40 anos de atividade, o CETEM desenvolveu mais de 800 projetos tecnológicos e prestou centenas de serviços para empresas atuantes nos setores minerometalúrgico, químico e de materiais.