

RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE SUCATAS DE AÇO GALVANIZADO

Ana Maria Garcia Lima

Aluno de Graduação da Engenharia Química, 7º período, UFRJ
Período PIBIC/CETEM : novembro de 2015 a julho de 2016, alima@cetem.gov.br

Luis Gonzaga Santos Sobral

Orientador, Engenheiro Químico, D.Sc.

Isobral@cetem.gov.br

Débora Monteiro de Oliveira

Co-orientadora, Bióloga, M.Sc.

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. O presente trabalho apresenta, portanto, um estudo comparativo de rotas baseadas nas características anfotéricas desse metal. A rota alcalina é comparada com a rota ácida e suas viabilidades extrativas são analisadas.

Palavras chave: zinco, recuperação de zinco, aço galvanizado, mineração urbana.

ZINC RECOVERY FROM GALVANIZED MILD STEEL SCRAPS

Abstract

Industrial uses of zinc consist essentially of producing galvanized steel. From mining to production of pure metal, numerous operations and unit processes are used. The main source of that metal is sphalerite ((Zn,Fe)S) from which the zinc is extracted by different methods (*i.e.*, roasting followed by acid leaching, pressure leaching, and, more recently, by bioleaching). For involving less processing steps one third of pure metallic zinc production comes from recycling of secondary sources indicating a trend to be followed. Thus, the adoption of alternative practices, such as the recovery of galvanized steel scraps, stimulates the development of urban mining and sustainable use of non-renewable mineral resources. This work, therefore, presents a comparative study of routes based on the amphoteric characteristics of this metal. Alkaline and acid routes are compared and their extractive viabilities are analyzed.

Keywords: zinc, zinc recovery, galvanized steel, urban mining.

1. INTRODUÇÃO

O zinco é um metal branco azulado que se dissolve em ácidos e bases. Em contato com solução de ácido sulfúrico diluído, se apresenta na forma catiônica de Zn^{2+} ; entretanto, em contato com soluções de hidróxidos alcalinos (*i.e.*, NaOH) se apresenta na forma aniônica de zincato (ZnO_2^{2-}). 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.

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 do metal, representando, aproximadamente, metade do destino de sua produção. Ele é também utilizado em galvanização e 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.

O método mais conhecido de 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 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.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo estudar rotas viáveis de recuperação do zinco considerando suas características anfotéricas, bem como a obtenção de um produto final com valor industrial.

3. METODOLOGIA

Pelo zinco ser um elemento anfótero, duas rotas de recuperação são possíveis: a rota ácida e a alcalina.

3.1 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 (Na_2ZnO_2). Essa solução é, então, acidulada com ácido sulfúrico até pH 1,5 formando uma solução ácida de sulfato de zinco de onde o zinco é eletrorrecuperado em sua forma metálica. Nesta opção há a dissolução apenas de zinco, pois o hidróxido não ataca o aço carbono. No entanto, ela pode não ser tão efetiva visto que o metal de sacrifício se oxida para proteger o substrato formando uma camada de óxido (ZnO), que é aderente e pouco porosa, que não reage com o meio alcalino, reduzindo a capacidade de extração desse reagente.

3.2 Rota Ácida

Em comparação com a rota anterior, a rota ácida dissolve o zinco por ação de uma solução de ácido sulfúrico formando uma solução contendo sulfato ferroso ($FeSO_4$) e sulfato de zinco ($ZnSO_4$). O sulfato ferroso pode ser oxidado a sulfato férrico pelo

peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Essa solução de sulfato férrico e sulfato de zinco é, então, tratada com hidróxido de sódio até pH 3,0, com agitação intensa, onde o ferro é precipitado, na forma de goetita ($FeOOH$), e o zinco é, posteriormente, recuperado por eletrólise. Apesar da contaminação com ferro, essa rota se apresenta mais efetiva visto que o ácido ataca toda a cobertura de zinco (*i.e.*, Zn^0 e ZnO) possibilitando, também, a recuperação do ferro. Este último, na forma de goetita, pigmento de alto valor agregado; maghemita (Fe_2O_3 , $\gamma-Fe_2O_3$), com propriedades magnéticas; e há, também, a utilização do hidróxido de ferro em complexo dextranso como veículo *q.s.p.* em medicamentos devido às suas propriedades absorptivas.

Para esta primeira etapa da recuperação do zinco foram testados parâmetros operacionais de forma a combiná-los e encontrar, assim, a melhor condição para seguir com a obtenção do metal. Foi feito um Planejamento Fatorial Completo 2^3 com o objetivo de avaliar qual deve ser a combinação de fatores mais adequada para a extração de zinco a partir da sucata de aço galvanizado. Os fatores testados foram concentração do reagente (0,1 e 0,3M), tempo de reação (30 e 60 minutos) e rotação (30 e 60 rpm). O sistema reacional utilizado pode ser visto na Figura 1, 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 um planejamento fatorial e posterior tratamento estatístico dos resultados.



Tabela 1: Sistema reacional utilizado nos ensaios de lixiviação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras de aproximadamente 230g foram reagidas com o ácido sulfúrico ou com o hidróxido de sódio, de acordo com o caminho adotado. Alíquotas foram retiradas a cada 10 minutos de forma a acompanhar a extração do zinco e estas foram enviadas à Coordenação de Análises Mineiras (COAM) onde resultados analíticos foram obtidos por espectrometria de absorção atômica. 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 do 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 possibilita 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.

Tabela 1 - Combinações dos fatores considerados e porcentagens de extração de zinco nos ensaios de lixiviação ácida de sucata de aço galvanizado.

Ensaio	Réplica	Concentração de reagente (M)	Rotação (rpm)	Tempo de reação (min.)	% extração de Zn
1	1	0,1	30	30	64,06
2	1	0,3	30	30	79,34
3	1	0,1	60	30	78,41
4	1	0,3	60	30	80,94
5	1	0,1	30	60	80,41
6	1	0,3	30	60	85,19
7	1	0,1	60	60	85,82
8	1	0,3	60	60	83,86
9	2	0,1	30	30	57,91
10	2	0,3	30	30	77,57
11	2	0,1	60	30	78,45
12	2	0,3	60	30	80,36
13	2	0,1	30	60	94,14
14	2	0,3	30	60	92,47
15	2	0,1	60	60	89,83
16	2	0,3	60	60	85,94

A partir da análise feita no software *Statistica* 12 observou-se que os fatores concentração do reagente e rotação, a interação concentração-rotação (representada por 1 by 2) e a interação entre os três fatores (concentração, rotação e tempo, representada por 1*2*3 na Figura 2) não apresentam relevância estatística dentro dos níveis estudados. Isto não significa, no entanto, que estes fatores e interações não interfiram na extração de zinco. Também é possível verificar através do Gráfico de Pareto (Figura 2) 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.

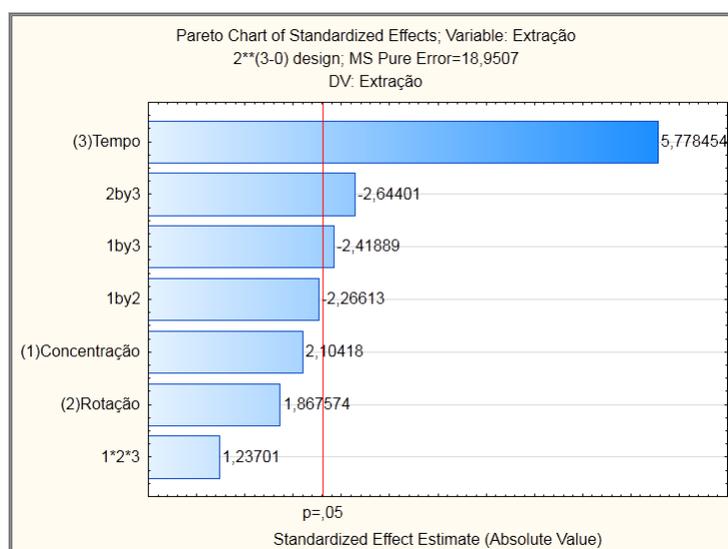


Figura 2. Gráfico de Pareto para o Planejamento 2^3 .

Além das concentrações de zinco em cada alíquota, foram analisados os teores de ferro em solução durante a rota ácida. Percebe-se que a concentração de sulfato ferroso aumenta com o progresso da reação e que a partir do momento em que a maior parte da cobertura de zinco é transformada em sulfato, o teor de ferro aumenta relativamente, pois este é diretamente atacado pelo ácido sulfúrico, aumentando sua reatividade.

Com relação aos testes com solução alcalina, os resultados de extração desse metal não têm sido 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. Devido à falta de alguns resultados analíticos desses testes não apresentaremos os resultados conclusivos dessa rota alcalina.

5. CONCLUSÕES

O que pode ser concluído até o presente momento é que 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); Como já comentado, a rota alcalina tem se mostrado, até o presente momento, pouco efetiva devido ao fato 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 – ZnO_2^{2-}).

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa concedida, ao meu orientador Dr. Luis Sobral pela oportunidade de aprendizado contínuo, à minha co-orientadora Débora Monteiro pela incansável disponibilidade em ensinar, aos meus colegas de laboratório e centro por todo o apoio e às estruturas do centro pelo suporte, como oficina, piloto e análise química (COAM).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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

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.