

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO À FOGO PARA A RECUPERAÇÃO CRUZADA DE METAIS*

Rodrigo Kanno¹
Pedro Jorge Walburga Keglevich de Buzin²
Rejane Maria Candiota Tubino³

Resumo

A grande quantidade de metais existentes em alguns tipos de resíduos industriais e sucatas de equipamentos eletrônicos tem levado à busca de novos e mais eficientes métodos de reciclagem destes metais. O objetivo deste estudo é investigar o potencial de utilização de resíduos da indústria de galvanização a fogo para recuperação cruzada de metais, diminuindo a utilização de reagentes e possibilitando a geração de um número maior de produtos numa mesma operação. Ensaios foram realizados com quatro tipos de resíduos deste tipo de galvanização, através de soluções sintéticas de sulfato de cobre e acetato de chumbo, visando verificar o potencial do uso de resíduos da galvanização a fogo para recuperação de cobre e chumbo convenientemente solubilizados a partir de resíduos industriais ou eletrônicos. Os resultados mostraram que dois tipos de resíduos da galvanização à fogo tem potencial significativo para uso na recuperação cruzada de metais.

Palavras-chave: Reciclagem de metais; Cobre; Chumbo; Resíduos.

EVALUATION OF THE POTENTIAL USE OF WASTE FROM HOT-DIP GALVANIZING FOR METALS CROSS-RECOVERY

Abstract

Large amount of metals in some types of industrial waste and electronic equipment scrap has led to the search for new and more efficient methods of recycling of these metals. The objective of this study is to investigate the potential use of waste from the hot-dip galvanizing industry for metals cross-recovery, reducing the use of reagents and enabling a larger number of products generated in the same operation. Tests were carried out with four types of residues from hot-dip galvanizing by means of synthetic solutions of copper sulphate and lead acetate, in order to verify the potential use of these waste for recovery of copper and lead conveniently solubilized from industrial or electronic waste. The results showed that two types of hot-dip galvanizing residues have significant potential for use in the cross-recovery of metals.

Keywords: Metals recycling; Copper; Lead; Waste.

¹ Engenheiro Metalúrgico, aluno de mestrado, LEAMET, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

² Engenheiro Químico, doutor, pesquisador, LEAMET, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

³ Engenheira Civil, doutora, professora PPGE3M, LEAMET, UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Resíduos oriundos de atividades industriais ou através da obsolescência de equipamentos eletro-eletrônicos de uso doméstico, comercial ou industrial, podem apresentar uma vasta gama de metais relativamente escassos ou de fontes de teor decrescente na natureza. A reciclagem desses metais representa uma importante função na recuperação das matérias-primas utilizadas nos bens produzidos anteriormente e que de outra forma poderiam ser dispostos inadequadamente ou mesmo desperdiçados. A recuperação destes metais também propicia a geração de oportunidades de trabalho e auxilia na preservação de recursos naturais não renováveis. A esta atividade, em especial ao que se refere aos resíduos eletro-eletrônicos e aos metais de maior valor existentes nestes resíduos, como os não-ferrosos e preciosos, tem-se utilizado a designação moderna de *mineração urbana*. Os metais encontrados em computadores, em especial nas placas de circuito impresso (PCI) descartadas por obsolescência, e os resíduos da galvanização a fogo são exemplos de resíduos dos quais é possível a recuperação de metais através de tratamentos específicos. Muitas vezes estes resíduos contêm concentrações metálicas superiores aos minerais de onde são extraídos tais elementos, obtidos em atividades de mineração [1,2]. Na sequência, são apresentadas algumas características dos resíduos de placas de circuito impresso e do processo de galvanização à fogo.

1.1 Resíduos de placas de circuito impresso – PCI

A composição mássica média das placas de circuito impresso de microcomputadores consiste em 60% de materiais poliméricos ou cerâmicos, e os 40% restantes de metais [3]. Dentre os metais, o cobre é o que apresenta uma maior quantidade relativa em relação aos outros metais presentes nas PCIs, alcançando, em alguns casos, percentual superior a 35%. Devido a sua maior presença, o cobre é o metal com maior número de estudos dedicados à sua recuperação ou reciclagem a partir de placas de circuito impresso – PCIs [4-7]. Com o início da demanda de indústrias por pós metálicos como matéria-prima para produção de peças em impressoras 3D [8], a reciclagem do cobre destas placas diretamente na forma de pó pode se constituir em uma alternativa para suprir uma demanda deste segmento por matéria-prima a custos mais atrativos. Na Figura 1 podem ser visualizados os aspectos de placas de PCI descartadas.



Figura 1. Placas de circuito descartadas.

A recuperação de metais de placas de circuito impresso apresenta três rotas mais desenvolvidas: (i) hidrometalúrgica; (ii) pirometalúrgica e (iii) biometalúrgica. No processo hidrometalúrgico, um pré-tratamento é realizado antes de iniciar a recuperação de metais. Esta atividade é comumente realizada através de processamento mecânico, onde procura-se aumentar a exposição dos metais para ampliar a extração dos mesmos. Após esta etapa, faz-se uma classificação granulométrica das placas cominuídas e posterior separação dos diversos materiais constituintes através de métodos eletromagnéticos [7,9], gravimétricos [7,10] e eletrostáticos [7,9], separando a fração metálica da não metálica. A lixiviação ocorre por meio de uma solução ácida [7,10] ou básica [11] em meio aquoso, onde ocorre a solubilização dos metais e posterior precipitação. Nos estudos experimentais, para a recuperação de cobre de PCIs, a rota via reagente ácido é a mais utilizada, via ácido sulfúrico, H_2SO_4 , coadjuvado por peróxido de hidrogênio, H_2O_2 , que atua como fonte de oxigênio [6,12,13].

Os processos pirometalúrgicos se caracterizam pela utilização de altas temperaturas, geralmente proveniente da combustão de combustíveis fósseis. Os processos podem incluir incineração, fusão com outros metais e pirólise. As PCIs para o procedimento não necessitam de um pré-tratamento, mas podem emitir gases tóxicos como dioxinas, furanos e organoclorados [9,14].

O processo biometalúrgico se caracteriza pela utilização de micro-organismos para a lixiviação dos metais das placas de circuitos impresso. A biolixiviação é um processo que tem sido utilizado em sulfetos metálicos e também para recuperar os metais presentes em resíduos eletroeletrônicos [9,14,15].

1.2 Resíduos da indústria de galvanização a fogo

A indústria de revestimento de zinco à quente, também conhecida como galvanização a fogo, é uma outra fonte produtora de resíduos. Neste processo o zinco é depositado na parte exterior de uma peça metálica de aço, fornecendo uma proteção galvânica e assim evitando sua corrosão [16,17]. A galvanização a fogo é uma das técnicas utilizadas para colocação de uma camada protetora de zinco sobre o aço, sendo bastante empregada para recobrimento com zinco de estruturas metálicas que ficarão ao ar livre, devido à camada mais espessa de zinco propiciada por este método. O processo, após etapas preparatórias (decapagem, desengraxe, etc...) é efetivado em uma cuba onde o zinco se encontra fundido, numa temperatura de aproximadamente $450^\circ C$. A peça metálica a ser galvanizada é imersa, por um tempo médio de 4 a 5 minutos, ocorrendo o recobrimento da superfície com uma fina camada de zinco, de aproximadamente 0,15 mm, que fornece uma camada protetiva contra corrosão [18-20].

Esse processo gera resíduos com conteúdo variável de zinco, os quais podem ser recuperados. Os principais resíduos encontrados em estudos científicos são o lodo/lama e as cinzas [21-23]. Para a recuperação dos resíduos do processo, rotas piro e hidrometalúrgicas vêm sendo implementadas, visando a recuperação do zinco contido nestes resíduos. Verificou-se que soluções contendo ácido sulfúrico são mais eficientes para recuperar os metais contidos no lodo de galvanização e nos resíduos da galvanização a fogo, quando adotada a rota hidrometalúrgica.

Considerando a recuperação do cobre das PCI e do zinco dos resíduos de zincagem a fogo, verifica-se que os estudos existentes abordam esta reciclagem de forma isolada, considerando os resíduos separadamente. Neste trabalho o objetivo é

verificar o potencial de utilização de alguns tipos de resíduos da indústria de galvanização a fogo na recuperação de cobre sob a forma metálica, utilizando-se de soluções sintéticas contendo metais. O fundamento deste processo é a capacidade do zinco cementar, em condições termodinâmicas adequadas, metais mais nobres na série eletroquímica, como Pb, Sn, Cu, Ni, Au, Ag, os quais são comumente encontrados em resíduos de PCIs.

O processo desenvolvido caracteriza-se por ser uma recuperação conjunta de metais, partindo de dois resíduos. Esta abordagem torna a recuperação ambientalmente mais amigável já que reduz a utilização de produtos químicos e energia. Assim, no caso apresentado, além de metais na forma de cements, foi também gerado um coproduto representado por uma solução de sal de zinco, da qual o produto sólido pode ser obtido. O sulfato de zinco, por exemplo, possui ampla utilização na agricultura como suplementador do micronutriente zinco e também em produtos de alimentação animal, com a mesma função.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente, para avaliar os diversos tipos de resíduos gerados pela indústria de galvanização a fogo, foi feita uma visita a uma indústria deste ramo de atividade, a qual produz tubos metálicos galvanizados, verificando-se as seguintes etapas para o procedimento da galvanização à quente, conforme Figura 2.

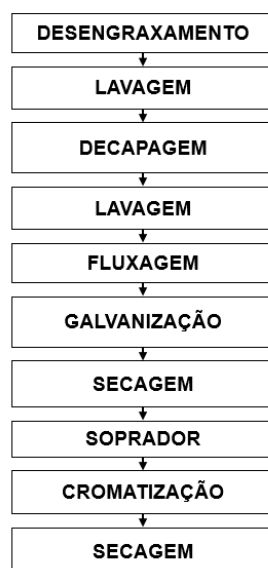


Figura 2. Fluxograma do processo de galvanização da indústria visitada.

Deste processo de galvanização a fogo são produzidos resíduos de zinco, descritos a seguir:

Zinco Tipo 1 (Figura 3 – A) → advindo do soprador, em processo posterior à imersão da peça;

Zinco Tipo 2 (Figura 3 – B) → originado na coifa localizada acima da galvanização a fogo onde, segundo a literatura, é composto de óxido de zinco, zinco metálico, hidroxocloreto de zinco ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$) e outros metais [24].

Zinco Tipo 3 (Figura 3 – C) → ocorre do contato da peça com a amônia, na fluxagem, para melhor aderência do zinco;

Zinco Tipo 4 (Figura 3 – D) → decorrente do sobrenadante da cuba de imersão da peça de aço em zinco fundido;

Zinco Duro (Figura 4 – E) → proveniente do lodo que se forma no fundo da cuba, onde é realizada a imersão do aço para a galvanização a fogo.

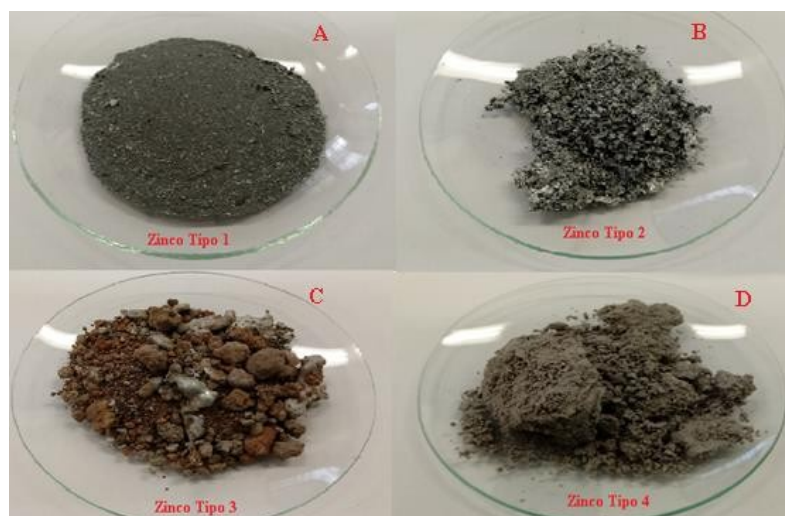


Figura 3. Resíduos da galvanização a fogo. A – Zinco Tipo 1, B – Zinco Tipo 2, C – Zinco Tipo 3 e D – Zinco Tipo 4.



Figura 4. Resíduos da galvanização a fogo. E – Zinco Duro.

Estes resíduos, devido ao seu teor de zinco, são comercializados pelas empresas geradoras. Entretanto, o valor obtido é somente uma fração do valor representativo do seu real conteúdo metálico, à exceção do resíduo denominado de “Zinco Duro” cuja composição indicada pela literatura informa 90 a 95% de massa de zinco [24]. Este resíduo não foi considerado devido ao seu significativo valor de revenda e amplo mercado em empresas recicladoras de zinco.

Assim, considerando o objetivo desse trabalho, foram efetuados testes qualitativos, dentre os resíduos de 1 a 4, buscando identificar aqueles com maior potencial de utilização na recuperação cruzada de metais, conforme adiante descrito.

2.1 Avaliação preliminar dos resíduos

Para selecionar quais resíduos estão aptos a serem utilizados em testes posteriores foi feito um ensaio preliminar para verificar quais deles reagem com o sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) precipitando cobre. Para isso, todos os resíduos, do tipo 1 ao 4, foram cominuídos e classificados em fração passante de 0,25 mm (60 Mesh). Para cada um dos resíduos separou-se uma alíquota de 0,5 grama a qual foi adicionado 10mL de uma solução de 5% em massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em um copo Becker de 50mL, sob agitação e aquecimento por 30

minutos a 50°C. Através de uma análise visual foi feita a verificação da presença ou não de precipitados metálicos. A seguir, adicionou-se a cada amostra 20mL de uma solução 10% em massa de ácido sulfúrico, com a finalidade de eliminar óxidos metálicos e salientar a produção de cobre metálico, o qual apresenta-se como um precipitado de tom alaranjado. Neste experimento os resíduos que mostraram uma maior produção de cobre, visualmente, foram escolhidos para os testes posteriores.

2.2 Avaliação do teor de zinco metálico no resíduo

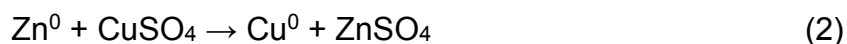
Nos resíduos que apresentaram resultados mais promissores foi investigada a concentração de zinco metálico. Esta avaliação foi feita com uma solução a 10% de acetato de chumbo trihidratado - $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, que em contato com o zinco metálico dos resíduos precipita chumbo, levando o zinco à solução, conforme a reação química (1):



Uma amostra de 1 grama dos resíduos de zinco tipo 1 e 2 foi adicionada a 60mL da solução de acetato de chumbo e aquecida, sob agitação, por 1 hora em temperatura de 50°C. Após o aquecimento, a amostra foi drenada e lavada diversas vezes com água destilada, objetivando a remoção de qualquer contaminante e solução residual de acetato de chumbo. Após, realizou-se outra lavagem com ácido sulfúrico a 10%. Novamente se aqueceu a solução para dissolução de óxidos metálicos residuais que não reagiram. O precipitado de chumbo metálico foi lavado, filtrado e colocado para secar em estufa, sendo ao final pesado.

2.3 Ensaio de recuperação de cobre

No resíduo que apresentou maior teor de zinco metálico foi realizada uma análise em escala maior, para estudar a possibilidade de recuperação de cobre utilizando resíduo de galvanização a fogo. Conforme estudo de Ocampo [6], os resíduos de placas de circuito impresso cominuídas e submetidas previamente a uma separação dos componentes com propriedades magnéticas, apresentou 35% de cobre em massa. Então, optou-se por produzir uma solução sintética de sulfato de cobre (CuSO_4) com teor de cobre de 3,5 gramas para cada 100mL de solução e 10% em volume de H_2SO_4 , que representa o excesso de ácido que existe após a dissolução do cobre. A adição de zinco na forma metálica propicia a deposição de cobre também na forma metálica, conforme a reação química (2). Realizou-se três ensaios com 100ml de solução sintética de CuSO_4 sob agitação e adição de resíduo de zinco. O material produzido foi filtrado e lavado com água destilada e levado ao forno estufa em temperatura de 65°C por 24 horas para completa secagem. Finalmente a massa de cobre seco foi pesada.



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Escolha dos resíduos mais promissores

No primeiro experimento realizado com 0,5 grama de cada resíduo de zinco com adição de 10mL de sulfato de cobre a 5% e 20mL de ácido sulfúrico a 10%,

verificou-se que os resíduos do Tipo 1 e 2 apresentaram uma maior reação em contato com o sulfato de cobre, depositando cobre no fundo do copo de becker, conforme Figura 5. Com a adição de ácido sulfúrico foram eliminados impurezas (Figura 6). A amostra 3 apresentou um pouco de cobre depositado, significando que possui pouco zinco na forma metálica. Na amostra do Tipo 4 não foi verificada a presença de cobre. Por essa razão os resíduos de Zinco do Tipo 1 e 2 foram escolhidos para os experimentos posteriores, não se utilizando os resíduos de zinco do Tipo 3 e 4 na sequência do estudo.

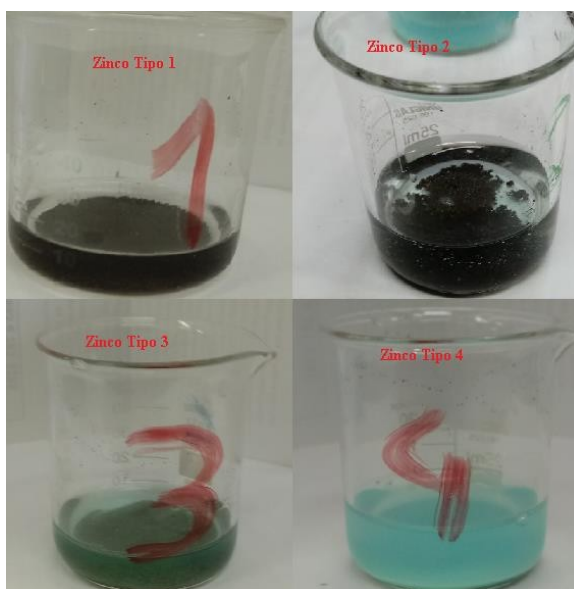


Figura 5. Amostras de Resíduos com adição de 10 mL de Sulfato de Cobre.

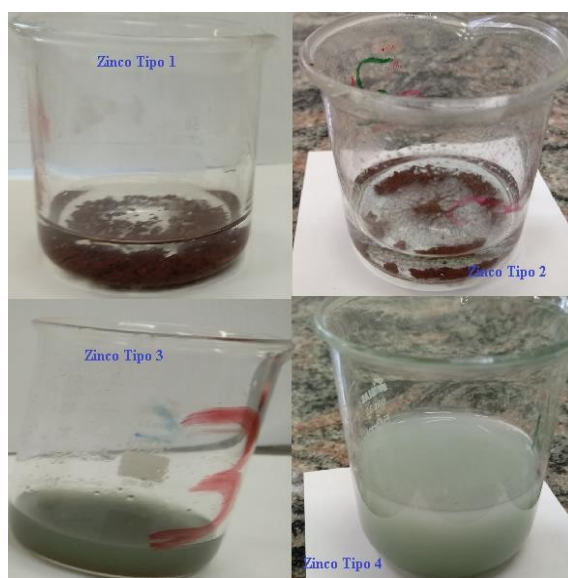


Figura 6. Amostras após adição de ácido sulfúrico.

3.2 Avaliação do teor de zinco metálico com solução de acetato de chumbo

Após a secagem dos produtos das reações dos resíduos de zinco do Tipo 1 e 2 com a solução de acetato de chumbo, respectivamente (Figura 7), efetuando os cálculos, observou-se os percentuais aproximados de zinco metálico para o resíduo de zinco

do Tipo 1 e do Tipo 2 (Tabela 1). Os erros desta aferição são devidos principalmente à pequena oxidação do chumbo durante a secagem.

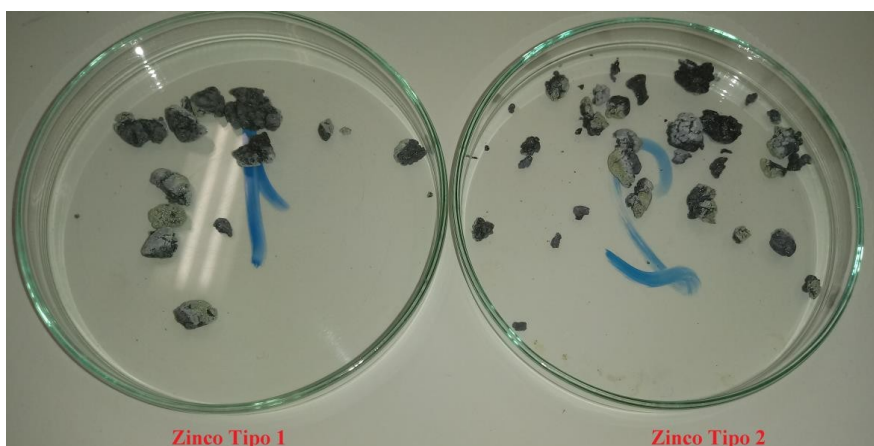


Figura 7. Chumbo precipitado pela reação de cementação.

Tabela 1. Massa de chumbo precipitada e percentual equivalente de zinco metálico

	Massa de chumbo (g)	% de zinco metálico
Resíduo tipo 1	2,844	89,7
Resíduo tipo 2	2,753	86,9

Avaliando-se os resultados obtidos verifica-se o percentual significativo de zinco metálico nos resíduos do Tipo 1 e 2, tornando-os potencialmente aptos à sua utilização em reações de cementação em meio aquoso de metais mais nobres que o zinco. Para o ensaio de recuperação de cobre, o resíduo do tipo 1 foi escolhido, devido a sua maior disponibilidade e, também, maior teor de zinco.

3.3 Resultado do ensaio de recuperação de cobre

O resíduo de zinco do tipo 1 quando em contato com a solução sintética de sulfato de cobre (Figura 8) precipita o cobre (Figura 9), levando o zinco antes metálico para a solução formando sulfato de zinco. Com essa solução foi possível verificar a quantidade de resíduo de zinco utilizado e cobre produzido.



Figura 8. Solução sintética de CuSO_4 .



Figura 9. Cobre precipitado.

Na Tabela 2 encontra-se os dados de recuperação de cobre correspondente aos resíduos do Tipo 1. Esses dados e o aspecto da solução observada na Figura 9, mostram que o zinco na forma metálica presente no resíduo é capaz de precipitar todo o cobre existente na solução. Na Figura 10 observa-se o aspecto do cobre recuperado com o procedimento.

Tabela 2. Massa de resíduo de zinco utilizado e massa de cobre produzido

Ensaio	Resíduo de Zinco (g)	Cobre produzido (gramas)
1	4,695	3,535
2	4,533	3,647
3	4,493	3,577



Figura 10 – Cobre recuperado

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos no estudo foi possível observar que:

- Os resíduos da indústria da galvanização a fogo do Tipo 1 e do Tipo 2, apresentaram os melhores resultados na recuperação dos metais cobre e chumbo, determinando sua utilização nos experimentos;
- Na análise da fração metálica de zinco com acetato de chumbo o valor encontrado foi superior a 86% de zinco metálico presente nos resíduos Tipo 1 e Tipo 2, originados da galvanização a fogo;
- A recuperação de cobre a partir da solução sintética foi possível com a utilização da amostra escolhida. Sendo que o resíduo do Tipo 1 recuperou todo o cobre presente na solução.

Em um segundo momento, esse experimento deve ser realizado com soluções contendo cobre originadas de placas de circuito impresso obsoletas para comprovar a eficácia do modelo adotado, visando a recuperação de cobre e produção de sulfato de zinco como coproduto.

Agradecimentos

Agradeço à Ufrgs – Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao LEAmet – Laboratório de Estudos ambientais para Metalurgia pela acolhida e o apoio para a realização deste estudo.

REFERÊNCIAS

1. Bonifazi G, Cossu R. The Urban Mining concept. Waste Management. 2013;33:497-498.
2. Cossu R, Williams ID. Urban mining: Concepts, terminology, challenges. Waste Management. 2015;45:1-3.
3. Greco NR, et al. Recuperação dos metais presentes em placas de circuito impresso. 6º Fórum Internacional de Resíduos Sólidos; 2015; São José dos Campos, Brasil.
4. Xua Y, Lia J, Liliua. Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards. The Tenth International Conference on Waste Management and Technology (ICWMT). Procedia Environmental Sciences. 2016;31:162–170.
5. Schlemmer DF, et al. Recuperação de cobre de placas de circuito impresso esgotadas a partir de extração com CO₂ supercrítico. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica; 2015; Campinas, Brasil.
6. Ocampo, EJMF. Produção de pó de cobre eletrolítico a partir de resíduos de placas de circuito impresso. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2017.
7. Ventura EACC. Estudo de Processos Físicos para Recuperação de Metais de Placas de Circuito Impresso. Porto: Universidade do Porto; 2014.
8. Revista ABM - Metalurgia, Materiais & Mineração. 2018;74(648):18-27.
9. Gerbase AE, Oliveira CRD. Reciclagem Do Lixo De Informática: Uma Oportunidade Para A Química. Quimica Nova. 2012; 35(7):1486-1492.
10. Hanafia J, et al. Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste. International Conference on Asia Pacific Business Innovation and Technology Management. 2012;57:331-338.
11. Guo X, et al. Recovery of metal values from waste printed circuit boards using an alkali fusion–leaching–separation process. Hydrometallurgy. 2015;156:199-205.
12. Oh CJ, Lee SO, Yang HS, Ha TJ, Kim MJ. Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards, Journal of the Air. Waste Management Association. 2003;53(7):897-902.
13. Birloaga I, Michelis ID, Ferella F, Buzatu M, Vegliò F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. Waste Management. 2013;33:935–941.
14. Cui J, Zhang L. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. Journal of Hazardous Materials. 2008:p228–256.
15. Piazza SDAGC, et al. Penicillium expansum Link strain for a biometallurgical method to recover REEs from WEEE. Waste Management. 2016;60:596-600.

16. Gentil V. Corrosão. 3^a. ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. Rio de Janeiro: TLC; 1996.
17. Maaß P, Peißker P. Handbook of Hot-Dip Galvanization. Estados Unidos: John Wiley Professoio. 2011.
18. Vinter S, et al. Stabilization/solidification of hot dip galvanizing ash using different binders. Journal of Hazardous Materials. 2016: 105–113.
19. Shibli SMA, Meena BN, Remya R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. Surface & Coatings Technology. 2014.
20. Shibli SMA, Meena BN, Remya R. A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. Surface & Coatings Technology. 2015.
21. Silva JE, et al. Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. Journal of Hazardous Materials. 2005;121:195–202.
22. Huyen PT, et al. Electrochemical copper recovery from galvanic sludge. Hydrometallurgy. 2016;164:295–303.
23. Ng KS, et al. A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes. Resources, Conservation and Recycling. 2016;113:88-105.
24. Dvor̃ P, Jandova J. Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. Hydrometallurgy. 2005; 77:29-33.