

EFEITO SINERGÉTICO DO MANGANÊS E NÍQUEL NA ELETRÓLISE DE ZINCO¹

V. F. C. Lins²
M. M. R. Castro²
C. Padilha³
D.B. Oliveira³
A.P.G.Lins⁴
A.M. Goulart⁴

Resumo

A recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de uma corrente elétrica, causando uma decomposição do eletrólito de sulfato de zinco, e a deposição de zinco no catodo. O processo de eletrólise de zinco sofre o efeito de impurezas presentes em quantidades mínimas. Neste trabalho, a influência conjunta do manganês e do níquel na eletrodeposição do zinco foi estudada usando-se a deposição galvanostática (DG) e voltametria cíclica (VC). A presença de manganês como impureza da solução nos teores de 2 e 6 g.L⁻¹ reduziu a quantidade de zinco depositada na eletrólise realizada por deposição galvanostática, com uma densidade de corrente de 50,05 mA/cm². Foi verificada uma tendência de aumento da massa obtida de zinco com o aumento do teor de níquel em solução. A adição conjunta de manganês e níquel ao eletrólito de sulfato de zinco aumentou a massa de zinco obtida principalmente para os teores de 2 g.L⁻¹ de manganês e 0,001 g.L⁻¹ de níquel. As adições de 0,001 g.L⁻¹ Ni e 2 g.L⁻¹ Mn- 0,008 g.L⁻¹ Ni aumentaram o valor do potencial de redução do zinco, mas a adição dos demais teores de Mn e Ni reduziu o potencial de redução do zinco.

Palavras-chave: Eletrodeposição; Zinco eletrolítico; Manganês; Níquel

SYNERGETIC EFFECT OF MANGANESE AND NICKEL ON ZINC ELECTROWINNING

Abstract

Zinc electrowinning is performed with a current application, causing the electrolysis of zinc sulfate, and zinc deposition on the cathode. The impurities on zinc electrolysis can affect the zinc electrowinning. In this work, the simultaneous influence of manganese and nickel in the zinc electrowinning was studied using galvanostatic deposition and cyclic voltammetry. The addition of 2 and 6 g. L⁻¹ Mn decreased the deposited zinc mass using a current density of 50.05 mA.cm⁻². The increase of nickel content increased the electrodeposited zinc mass. The simultaneous addition of Mn and Ni increased the zinc mass, especially for the concentrations of 2 g. L⁻¹ Mn and 0.001 g. L⁻¹ Ni. The additions of 0.001 g. L⁻¹ Ni and 2 g. L⁻¹ Mn-0.008 g. L⁻¹ Ni increased the reduction potential of zinc. The addition of the other contents of impurities decreased the zinc reduction potential.

Key words: Electrodeposition, electrolytic zinc, manganese, nickel

¹ Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil

² D.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais

³ M. Sc., Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ Alunos de graduação, Universidade Federal de Minas Gerais

1 INTRODUÇÃO

Indicado para proteger superfícies metálicas contra a corrosão, o zinco é aplicado nos processos de galvanização por imersão a quente ou por eletro galvanização. Os principais segmentos consumidores de aço galvanizado são a indústria automobilística, de construção civil, de ferragens, e de eletrodomésticos. Já o óxido de zinco é utilizado em diversas aplicações industriais, como na vulcanização de borrachas, cosméticos, medicamentos, polímeros, entre outros.⁽¹⁾ Um dos processos possíveis de obtenção do zinco eletrolítico é através da recuperação por eletrólise de soluções sulfatadas, contendo ou não impurezas, em uma célula eletrolítica. Esta recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos insolúveis causando uma decomposição do eletrólito de sulfato de zinco e a deposição de zinco metálico no catodo.⁽²⁾ A literatura descreve em detalhes as variáveis que afetam o processo de eletrólise e seu controle.⁽³⁾

A presença de impurezas no eletrólito é um problema fundamental na indústria de eletrodeposição do zinco.⁽⁴⁾ A célula eletrolítica de zinco sofre o efeito de impurezas presentes em quantidades mínimas, de difícil eliminação por meios ordinários, que podem causar a redução da eficiência de corrente e alterações na morfologia do depósito.⁽⁴⁾ O efeito de duas ou mais impurezas prejudiciais em combinação é muito mais danoso à eletrólise que o efeito de uma impureza isolada. Um exemplo disso é o efeito do cobalto e germânio em combinação.⁽³⁾ No entanto, informações a respeito da influência de impurezas na eletrólise do zinco são escassas, e restritas ao estudo de algumas impurezas específicas como o cádmio, ferro e cobre,⁽⁴⁾ antimônio,⁽⁵⁾ e níquel.⁽⁶⁾

A relevância acadêmica deste trabalho se deve, portanto, à escassez de dados na literatura acerca do tema em questão. A pesquisa possui, ainda, importância tecnológica, já que visa contribuir para a minimização do consumo de energia do processo de eletrólise da empresa Votorantim Metais, em Três Marias, Minas Gerais.

O objetivo do presente trabalho é pesquisar o efeito combinado do manganês e do níquel no processo de eletrólise de zinco, usando-se as técnicas de deposição galvanostática e voltametria cíclica, tendo como eletrólito soluções de sulfato de zinco com e sem adição de sulfato de manganês e sulfato de níquel.

2 METODOLOGIA

A Tabela 1 apresenta o método de preparo das soluções eletrolíticas de sulfato de zinco com impureza de manganês e a Tabela 2 o preparo das soluções de sulfato de zinco com adição de níquel, todas realizadas com agitação magnética, juntamente com os códigos de identificação adotados para este trabalho. Da mesma forma, foram feitas soluções com concentração de 60 g.L⁻¹ de (Zn) livre e combinações das três concentrações de níquel (0,001, 0,004 e 0,008 g.L⁻¹) e das três concentrações de manganês (2, 6 e 10 g.L⁻¹).

Tabela 1 . Soluções eletrolíticas de sulfato de zinco com impureza de manganês

Código	Descrição	Preparo
60 Zn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de (Zn) livre	Dissolve-se 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico
60 Zn – 2 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,0364 M de sulfato de Mn, MnSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 2 g.L ⁻¹ de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 10,08 g MnSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico
60 Zn – 6 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,109 M de sulfato de Mn, MnSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 6 g.L ⁻¹ de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 30,25 g MnSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico
60 Zn – 10 Mn	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,182 M de sulfato de Mn, MnSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 10 g.L ⁻¹ de (Mn) livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 50,42 g MnSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico

Tabela 2 – Soluções eletrolíticas de sulfato de níquel (NiSO₄)

Código	Descrição	Preparo
60 Zn – 0,001 Ni	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 1,70x10 ⁻⁴ M de sulfato de Ni, NiSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 0,001 g.L ⁻¹ de Ni livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 0,0478 g NiSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico
60 Zn – 0,004 Ni	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 6,81x10 ⁻⁴ M de sulfato de Ni, NiSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 0,004 g.L ⁻¹ de Ni livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 0,1913 g NiSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico
60 Zn – 0,008 Ni	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 13,6x10 ⁻⁴ M de sulfato de Ni, NiSO ₄ .7H ₂ O, contendo cerca de 0,008 g.L ⁻¹ de Ni livre	Dissolve-se, simultaneamente, 262,80 g de ZnSO ₄ .7H ₂ O e 0,3826 g NiSO ₄ .7H ₂ O, em cerca de 500 mL de água destilada. Após dissolução, completa-se o volume para 1000 mL, em um balão volumétrico

Para os testes eletroquímicos, foi utilizado um potenciostato Omnimetra PG-29. A célula eletroquímica de três eletrodos era composta por um anodo (Pb-Ag), um catodo (Al) e um eletrodo de referência (Ag/AgCl_{sat}). O zinco metálico foi eletrodepositado usando-se a técnica de deposição galvanostática, registrando-se as variações de potencial correspondentes, durante a

aplicação de uma densidade de corrente de $50,05 \text{ mA.cm}^{-2}$, próxima ao valor de trabalho industrial sugerido e igual a 500 Am^{-2} (50 mA.cm^{-2}). O tempo de ensaio foi de 3 horas.

Tanto o anodo, quanto o catodo, que apresentam área superficial de exposição igual a 1 cm^2 , foram fornecidos pela Votorantim Metais. Antes de cada ensaio eletroquímico, o catodo era lixado em lixa 600#, lavado em água destilada e seco com papel toalha absorvente. As medidas galvanométricas foram realizadas pelo menos com 05 réplicas. Após cada ensaio, o zinco depositado era removido do catodo usando-se uma espátula metálica de aço inoxidável; e a chapa metálica de zinco era pesada.

Aplicando-se a lei de Faraday,^(7,8) pode-se determinar a massa teórica depositada no anodo, conforme a seguinte equação:

$$m_d = \frac{(PM)_{Me} \times i \times t}{n_{ox} \times F} \quad (2.1)$$

Onde tem-se que $(PM)_{Me}$ é o peso molecular do material depositado, em g.mol^{-1} ; i é a corrente aplicada à célula eletroquímica, em Ampère, A; t é o tempo total de deposição, em horas, h; n_{ox} é o número de elétrons (ou oxidação) da espécie iônica envolvida no processo de eletrodeposição e, F , é a constante de Faraday, 96485 C . Aplicando-se ao metal zinco, com PM igual a $65,37 \text{ g.mol}^{-1}$ e n_{ox} igual a +2, para uma corrente igual a $50,0487 \text{ mA}$, por um período de tempo de 3 h, tem-se que a massa teórica depositada é igual a $183,11 \text{ mg}$ de Zn.

A voltametria cíclica foi realizada com uma taxa de varredura igual a $0,6 \text{ V.min}^{-1}$, de acordo com dados de literatura,⁽⁴⁾ em uma faixa de potencial de -1600 a 0 mV , medidos em relação ao eletrodo de referência, à temperatura ambiente do laboratório, em um total de 06 ciclos. Esta faixa de potencial foi escolhida levando-se em consideração a limitação do software e a região de interesse principal do trabalho, suficiente para obtenção do depósito metálico.⁽⁴⁾ O catodo era constituído por uma barra de alumínio na forma cúbica (com dimensões $30 \times 7 \times 10 \text{ mm}$), previamente lixada em lixa 600#, lavada em água destilada e seca com papel absorvente. A barra de alumínio teve suas faces laterais revestidas com fita Teflon®, deixando-se exposta apenas a parte do metal em contato com a garra metálica (jacaré), onde é feito o contato elétrico e a face em contato com a solução eletrolítica. Dessa forma, a área total da face exposta à solução eletrolítica foi de $0,70 \text{ cm}^2$ ($1 \times 0,7 \text{ cm}$). Os demais eletrodos usados na célula eletroquímica são: anodo de (Pb-Ag) e eletrodo de referência de prata-cloreto de prata saturado ($\text{Ag/AgCl}_{\text{sat}}$).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Deposição Galvanostática

De modo geral, as curvas potencial em função do tempo estabilizam-se em aproximadamente $-2,0 \text{ V}$ (Ag/AgCl), que corresponde a $-1,78 \text{ V}_{\text{EPH}}$ (Eletrodo padrão de hidrogênio, EPH). A Figura 1 apresenta os valores médios para os resultados experimentais obtidos da massa de zinco eletrodepositado no catodo a partir de solução de sulfato de zinco com impureza de manganês. A massa de zinco eletrodepositado apresenta uma tendência de redução com a adição de 2 e 6 g.L^{-1} de Mn. Com a adição de 10 g.L^{-1} de Mn, a massa de zinco obtida permanece

praticamente sem alteração. A Figura 2 apresenta a massa de zinco obtida de eletrólitos de soluções aquosas de sulfato de zinco com adição de três concentrações de sulfato de níquel. Foi verificada uma tendência de aumento da massa obtida de zinco com o aumento do teor de níquel em solução. A adição conjunta de impurezas de manganês e níquel ao eletrólito de sulfato de zinco aumentou a massa de zinco obtida principalmente para os teores de 2 g.L^{-1} de Mn e $0,001 \text{ g.L}^{-1}$ de níquel.

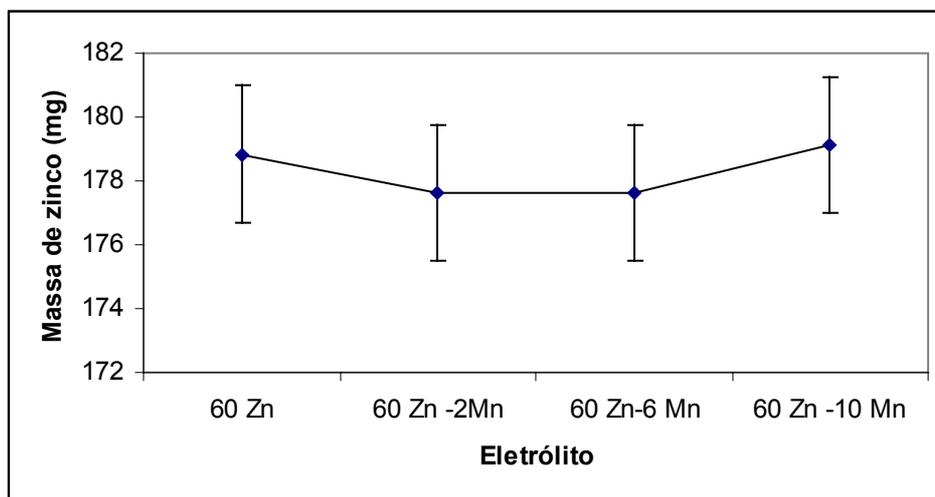


Figura 1 – Massa de zinco eletrodepositado a partir de solução de sulfato de zinco com impureza de manganês

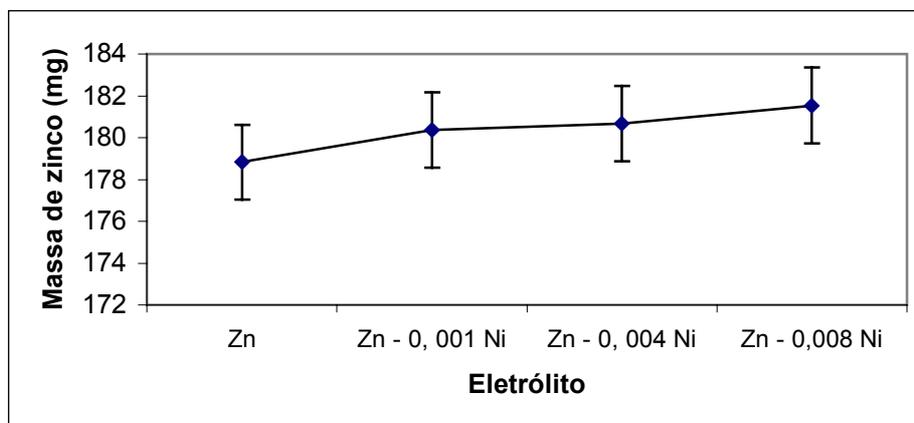


Figura 2 – Massa de zinco eletrodepositado a partir de solução de sulfato de zinco com impureza de níquel

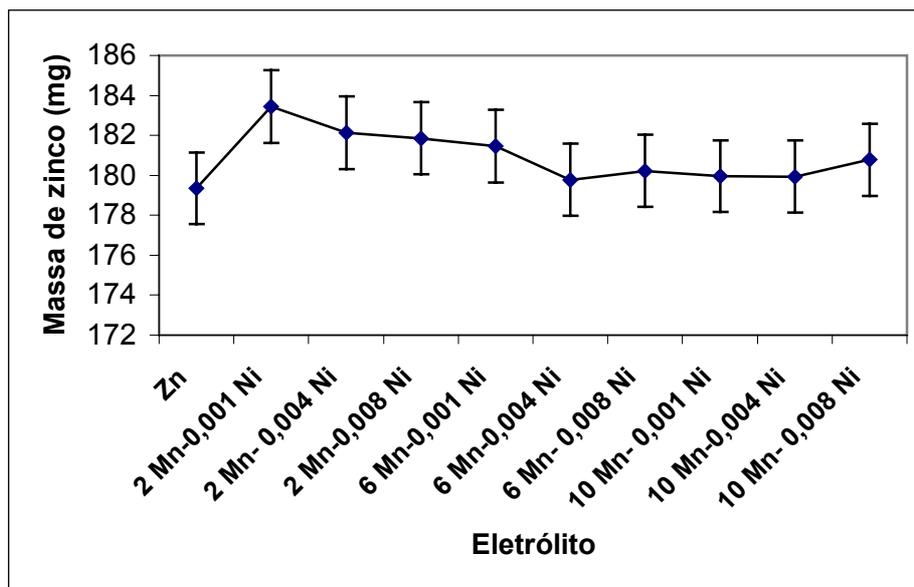


Figura 3 – Massa de zinco eletrodepositado a partir de solução de sulfato de zinco com impureza de manganês e níquel

3.2 Voltametria cíclica

A Figura 4 apresenta o voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito de sulfato de zinco sem adição de impurezas, e a Figura 5 apresenta o voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito de sulfato de zinco com adição de sulfato de níquel e de manganês.

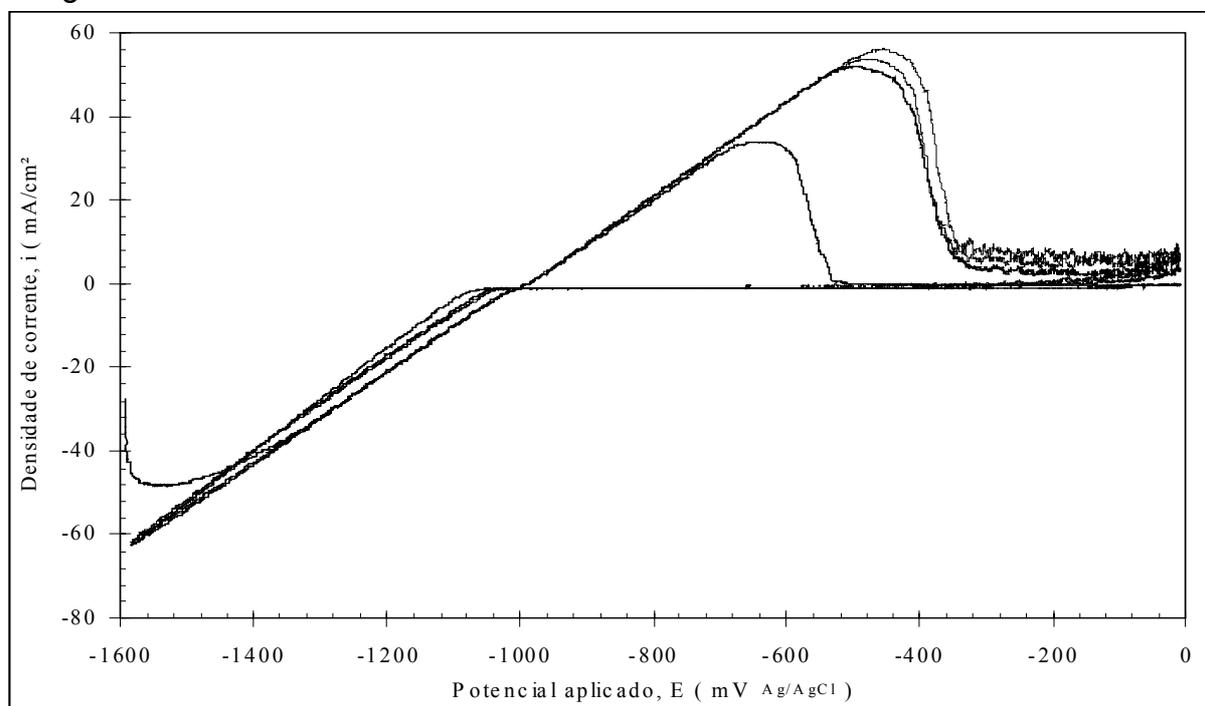


Figura 4 – Voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito de sulfato de zinco

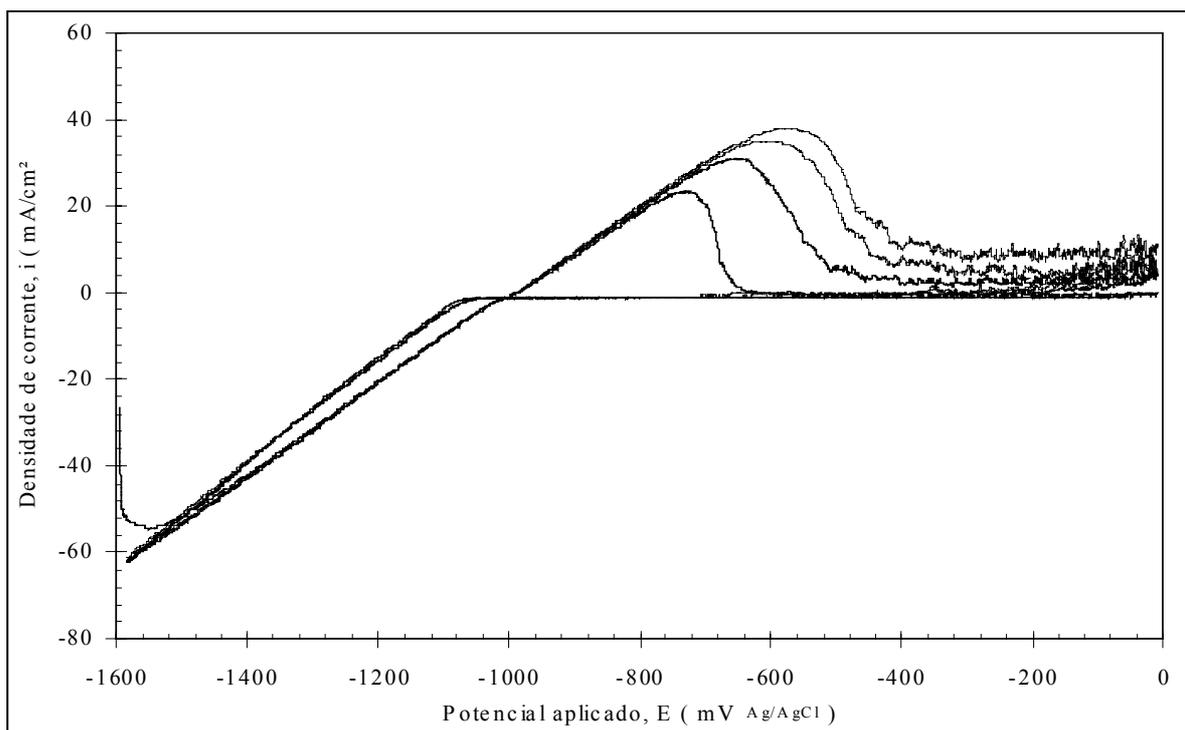


Figura 5 – Voltamograma cíclico obtido a partir do eletrólito de sulfato de zinco, com adição de manganês (2g.L^{-1}) e níquel ($0,001\text{g.L}^{-1}$)

Na Figura 5, o pico de redução referente ao primeiro ciclo é $-729,98\text{ mV(Ag/AgCl)}$ ou em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH) é $-952,38\text{ mV (EPH)}$. Foi identificado um pico de oxidação de $-1584,47\text{ mV (Ag/AgCl)}$, $-1806,87\text{ mV (EPH)}$. O voltamograma obtido a partir da solução de sulfato de zinco sem adição de impurezas (Figura 4) apresentou um pico de redução de $-639,65\text{ mV (Ag/AgCl)}$, $-862,05\text{ mV (EPH)}$ e um de oxidação de $-1582\text{ mV (Ag/AgCl)}$, $1804,4\text{ mV (EPH)}$. A adição conjunta de manganês (2g.L^{-1}) e níquel ($0,001\text{g.L}^{-1}$) reduziu o potencial de redução do zinco. Entretanto, a deposição de zinco foi beneficiada, sendo observado um aumento da massa de zinco depositada a partir deste eletrólito (Figura 3).

A Tabela 3 apresenta os potenciais de redução observados no primeiro ciclo do teste de voltametria cíclica para os diversos eletrólitos. As adições de $0,001\text{g.L}^{-1}\text{ Ni}$ e $2\text{g.L}^{-1}\text{ Mn}$ aumentaram o valor do potencial de redução do zinco, mas a adição dos demais teores de Mn e Ni reduziu o potencial de redução do zinco.

Tabela 3 – Potencial de redução do zinco para o primeiro ciclo da voltametria em função da adição de Mn e Ni ao eletrólito

E redução (mV) Ag/AgCl)	Eletrólito
-639,65	Zn 60g.L ⁻¹
-605,47	Zn - 0,001 g.L ⁻¹ Ni
-695,80	Zn - 0,004 g.L ⁻¹ Ni
-778,81	Zn - 0,008 g.L ⁻¹ Ni
-729,98	Zn - 2 g.L ⁻¹ Mn
-791,01	Zn - 6 g.L ⁻¹ Mn
-786,13	Zn - 10 g.L ⁻¹ Mn
-732,42	Zn - 10 g.L ⁻¹ Mn- 0,001 g.L ⁻¹ Ni
-722,65	Zn - 10 g.L ⁻¹ Mn- 0,004 g.L ⁻¹ Ni
-783,69	Zn - 10 g.L ⁻¹ Mn- 0,008 g.L ⁻¹ Ni
-815,43	Zn - 6 g.L ⁻¹ Mn- 0,001 g.L ⁻¹ Ni
-815,43	Zn - 6 g.L ⁻¹ Mn- 0,004 g.L ⁻¹ Ni
-871,58	Zn - 6 g.L ⁻¹ Mn- 0,008 g.L ⁻¹ Ni
-729,98	Zn - 2 g.L ⁻¹ Mn- 0,004 g.L ⁻¹ Ni
-688,48	Zn - 2 g.L ⁻¹ Mn- 0,004 g.L ⁻¹ Ni
-600,58	Zn - 2 g.L ⁻¹ Mn- 0,008 g.L ⁻¹ Ni

O pico de redução corresponde à redução do cátion Zn²⁺ do eletrólito de sulfato de zinco:⁽⁹⁾



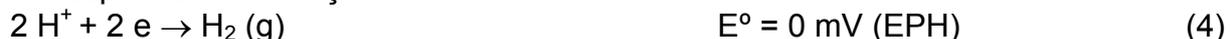
O pico de oxidação provavelmente corresponde à seguinte reação:⁽⁹⁾



Na presença de manganês pode ocorrer ainda a seguinte reação de oxidação:⁽⁹⁾



Durante a eletrólise, é observado o desprendimento de gás no catodo, correspondendo à reação:



Também se observa desprendimento de bolhas gasosas de oxigênio no anodo devido à reação (2).

A diferença de valores entre o potencial padrão das reações acima e os valores obtidos no trabalho se deve ao fato de que no trabalho, os valores de concentração e temperatura não são valores padrão. Esta diferença se deve à diferença de concentração dos íons envolvidos na reação, e temperatura, que, de acordo com a Equação de Nernst, afetam o potencial.⁽⁹⁾

4 CONCLUSÕES

- A presença de manganês como impureza da solução nos teores de 2 e 6 g.L⁻¹ reduziu a quantidade de zinco depositada na eletrólise realizada por deposição galvanostática, com uma densidade de corrente de 50,05 mA/cm².
- Foi verificada uma tendência de aumento da massa obtida de zinco com o aumento do teor de níquel em solução.
- A adição conjunta de impureza de manganês e níquel ao eletrólito de sulfato de zinco aumentou a massa de zinco obtida principalmente para os teores de 2 g.L⁻¹ de Mn e 0,001 g.L⁻¹ de níquel.

- As adições de $0,001 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}$ e $2 \text{ g.L}^{-1} \text{ Mn}$ - $0,008 \text{ g.L}^{-1} \text{ Ni}$ aumentaram o valor do potencial de redução do zinco, mas a adição dos demais teores de Mn e Ni reduziu o potencial de redução do zinco.
- No anodo, durante a eletrodeposição do zinco, ocorre a oxidação da água com desprendimento de oxigênio, além da oxidação de Mn^{2+} , caso este íon esteja presente na solução, gerando MnO_2 que se deposita no anodo de Pb-Ag.
- No catodo, além da redução do cátion Zn^{2+} , ocorre a redução do H^+ , com desprendimento de gás hidrogênio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES e ao Grupo VOTORANTIM, pela concessão de bolsas de Iniciação Científica e Mestrado; à FUNDEP, pelo gerenciamento dos recursos concedidos pela empresa Votorantim Metais, e ao Grupo Votorantim pelo financiamento da pesquisa.

REFERÊNCIAS

- 1 GENTIL, V. Corrosão. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 2003.
- 2 GUMEN, S., EMRE, M., Minerals Engineering, v.16, 2003.
- 3 AGOSTINHO, S. M. L. Introdução à Engenharia Eletroquímica. São Paulo: ABM - Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 1987.
- 4 MURESAN. L. et. Al. Hydrometallurgy, v. 34, p. 345-354, 1996.
- 5 IVANOV, I., STEFANOV, Y., Hydrometallurgy, v. 64, 2002.
- 6 TRIPATH, B. C., DAS, S. C., MISRA, V.N., Hydrometallurgy, v. 69, 2003.
- 7 ARAÚJO, J. A. M. Produção de bióxido de manganês eletrolítico. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. In: Disciplina “Novos Materiais”. Monografia. 51p. 2002.
- 8 PONTES, H. A. Fundamentos de Eletrodeposição: Introdução. [On-line]. Curitiba: Departamento de Engenharia Química da UFPR – Universidade Federal do Paraná – Setor de Tecnologia. Monografia. (Disciplina “Eletroquímica Aplicada à Corrosão”). Disponível em <<http://www.gea.ufpr.br/Lea/Material/Fundamentos da Eletrodeposicao.pdf>>. Acesso em <01/Ago/2006>. 28p. 2006.
- 9 ROBERGE, P.R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGraw Hill Professional, 1999.