

## INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE FABRICAÇÃO E CONCENTRAÇÃO DE PRATA NA TAXA DE CORROSÃO DOS ANODOS DE Pb-Ag<sup>1</sup>

Marcos Vinícius Godoi Ramos<sup>2</sup>

Luiz Claudio Candido<sup>3</sup>

Juliano Alves de Lima<sup>2</sup>

Juliana Karla Leite Silva<sup>2</sup>

Reginaldo Cândido Rodrigues da Silva<sup>4</sup>

### Resumo

Os anodos utilizados na eletrólise de zinco são fabricados por meio de fundição ou laminação da liga Pb-Ag, variando a concentração de prata entre 0,25% a 1,00%. A prata é usada para minimizar a taxa de corrosão e por sua vez aumentar a vida útil. A diminuição da taxa de corrosão contribui para a boa qualidade do catodo de zinco onde a concentração de chumbo deve ser abaixo de 30 ppm. O presente trabalho consiste no estudo da influência da composição de prata e do método de fabricação na taxa de corrosão. Os anodos estudados são usados nas eletrólises de zinco nas unidades de Três Marias e Juiz de Fora da Votorantim Metais. A realização desse estudo é importante para a definição do melhor método construtivo, avaliar custos, aumento da vida útil das peças e assegurar a qualidade do catodo de zinco.

**Palavras-chave:** Anodos; Eletrólise; Chumbo e prata.

### INFLUENCE OF MADE METHOD AND SILVER CONCENTRATION IN CORROSION RATE IN ANODE OF Pb-Ag

### Abstract

The anodes used in the zinc electrowinning process are made by casting or rolling process in Pb-Ag alloy, the silver concentration range from 0.25% to 1.00%. The silver metal has been used to minimize the corrosion rate and increase the useful life. The reduction in loss of weight contributes to the high grade of zinc cathode where the lead concentration should be below 30 ppm. This work consists in the study about the influence of the silver composition and the manufacture method in corrosion rate. The anodes are used in the electrolysis cellhouse at Três Marias and Juiz de Fora plant from Votorantim Metais. The study is important to define the best manufacture method, to check costs, to increase the useful life and ensure the quality of zinc cathode.

**Key words:** Anodes; Electrolysis; Lead and silver.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 12º Seminário de Metais Não-ferrosos, 31 de outubro a 1 de novembro de 2011, São Paulo, SP

<sup>2</sup> Engenheiro Metalurgista. Votorantim Metais Zinco, Três Marias – MG;

<sup>3</sup> Engenheiro Metalurgista. M.C; D.C; Membro da ABM; Prof. Associado I; Grupo de Estudos sobre fratura de Materiais; Departamento Eng. Metalúrgica – Escola de Minas/UFOP;

<sup>4</sup> Graduando Engenharia Metalúrgica UNIFEMM. Votorantim Metais Zinco, Três Marias – MG

## 1 INTRODUÇÃO

Na produção de zinco SHG (Special High Grade) nas Eletrólises da Votorantim Metais são usados anodos da liga Pb-Ag sendo as respectivas composições de prata: Três Marias (TM) 0,5% e 0,7% e Juiz de Fora (JF) 0,4%. Os anodos são fabricados pelo processo de fundição ou laminação. Durante o processo de eletrólise os anodos são imersos na solução rica em zinco com a acidez livre entre 170 g/l e 190 g/l, ficando em contato com o banho eletrolítico durante toda sua vida útil sendo retirado apenas para limpeza da camada de bióxido de manganês depositado na superfície pela reação anódica. Na Unidade de TM são usados os anodos fundidos e está em sendo estudado o uso dos laminados, em JF são usados somente laminados. Esses produtos correspondem a 48% dos custos da Eletrólise, por isso o estudo dessas variáveis propostas é importante para o aumento da vida útil, a melhora dessa contribui para a competitividade do negócio.

A adição de prata na composição da liga é feita para minimizar a taxa de corrosão. A adição é feita com o objetivo de minimizar a perda de massa do eletrodo e reduzir a incidência de chumbo no eletrólito que por sua vez contamina o catodo de zinco produzido. A contaminação de chumbo deve estar abaixo de 30 ppm para atingir a especificação SHG.<sup>(1)</sup>

A contaminação com Pb pode ser minimizada pela formação de uma camada de proteção de PbO<sub>2</sub> na superfície do anodo. A formação dessa camada ocorre lentamente por isso é importante a distribuição homogênea da prata na microestrutura. Outros resultados demonstram que anodos fabricados com 0,5% Ag e estrutura de grãos refinados alongados com precipitados ricos em Ag obtiveram a mesma resistência a corrosão que anodos com 1% Ag.<sup>(1-3)</sup>

A presença de porosidades e vazios nos anodos reduz a vida útil e contribui para a distribuição não uniforme da corrente aplicada. Essa não uniformidade impacta de forma negativa na eficiência de corrente devido à formação do depósito de zinco em pontos preferenciais. O fenômeno decorrente de tal causa é o curto circuito.<sup>(2)</sup>

Para a produção dos anodos fundidos a liga é preparada conforme a especificação em um forno de cadinho. Após a fusão e homogeneização é feita análise química. Posteriormente o banho é vertido em um molde com o formato do anodo, onde é feito o resfriamento sem nenhum controle do perfil de temperatura. Após a solidificação o anodo passa por um processo de acabamento para eliminação de rebarbas e correção de defeitos superficiais.

Os anodos laminados são produzidos pelo processo de fundição e em seguida laminação. No processo de fundição as operações são idênticas à produção dos anodos fundidos, mudando somente no momento do lingotamento. Devido ao ser vertido em um molde para a produção de um lingote de 1.100 mm x 1.100 mm x 90 mm. Após a solidificação esse lingote é submetido ao processo de laminação para redução da espessura até 7 mm. Durante a conformação mecânica os grãos são alongados e reduz os defeitos de fundição e porosidades. O produto desse processo é uma estrutura uniforme de grãos refinados resultando numa melhor resistência à corrosão durante a eletrólise.<sup>(4)</sup>

O aumento da vida útil também está relacionado com parâmetros operacionais tais como a densidade de corrente, composição química do eletrólito, método e frequência de limpeza.<sup>(3)</sup>

Este trabalho avaliou a distribuição da prata na estrutura dos anodos fundidos e laminados, além de ensaios eletroquímicos de polarização para avaliar a taxa de corrosão.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

A partir de chapas retiradas dos anodos fundidos e laminados contendo 0,5%Ag, no estado de entrega, foram retiradas duas amostras em regiões correspondentes para análise metalográfica. As amostras foram preparadas e atacadas com reativo a base de ácido acético e água oxigenada. As análises foram feitas no microscópio qualitativo Tanteq acoplado com uma câmera de vídeo de captura de imagens e opera com o *software* UMIAS, com aumento de imagem de 50x a 1.200x.

Os ensaios de corrosão foram realizados utilizando a técnica de curva de polarização potenciodinâmica, com o objetivo de obter os parâmetros eletroquímicos. Essa técnica permite medir mudanças na densidade de corrente em função do potencial, iniciando no potencial de corrosão e varrendo no sentido de potenciais mais nobres, e então, retornando no sentido do potencial de corrosão. Dessa forma, é possível obter os principais parâmetros da corrosão,

Para os ensaios eletroquímicos, foram retiradas amostras de anodos fundidos e laminados com a composição da Ag variando entre 0,4% a 0,7% (Tabela 1). Os materiais foram recebidos na forma de chapas com espessura de 7 mm. As amostras foram lixadas até a lixa com granulometria 600 e desengraxadas segundo a Norma ASTM G1/81.<sup>(5)</sup>

**Tabela 1.** Composição química e método construtivo das amostras analisadas

Amostras	Ag (%)	Método construtivo
1A	0,5	Laminada
2B	0,7	Fundida
3B	0,7	Laminada
4B	0,7	Laminada e jateada
5B	0,4	Laminada

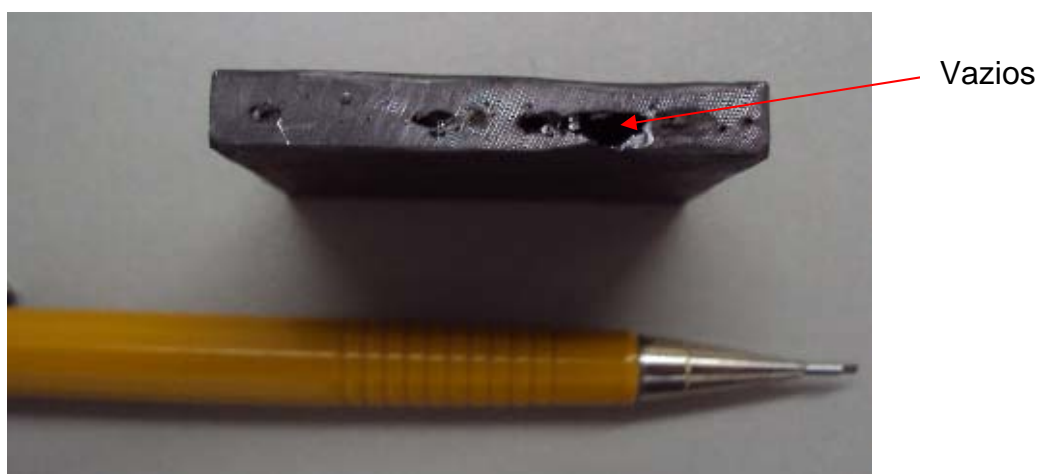
Os ensaios eletroquímicos foram realizados em um potenciostato PAR, modelo 273A. Foi utilizada uma célula eletroquímica plana, com três eletrodos: eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho sendo o corpo de prova. A área exposta ao meio foi de 1 cm<sup>2</sup>. Os eletrólitos usados foram soluções de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a concentração de 1 M, com objetivo de obter dados para comparação. Os sistemas entre o metal e o meio foram mantidos, inicialmente por 3.600 s para a estabilização do potencial de corrosão (E<sub>cor</sub>). Posteriormente foram polarizados a partir de 250mV abaixo do E<sub>cor</sub> e até 1.600 mV, segundo a Norma ASTM G5/82.<sup>(6)</sup>

No ensaio com a amostra jateada foi realizado o jateamento da peça em uma cabine. O equipamento consiste em uma turbina acoplada à câmara onde é feita a pressurização, retorno e sucção da granalha. O material utilizado no processo foi granalhas em aço GR-25 e a pressão de trabalho do equipamento varia entre 70 e 90 libras.

## 3 RESULTADOS

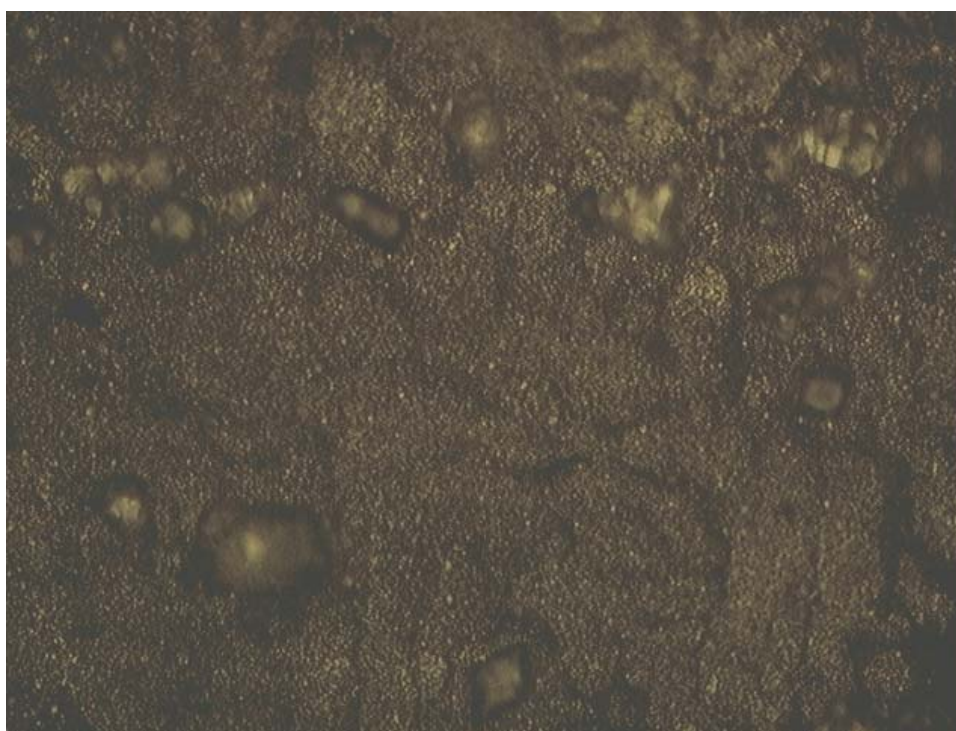
A Figura 1 mostra a presença de vazios na amostra do anodo fundido que foi observado durante a preparação da amostra. A ocorrência de bolhas no processo de fundição do Pb ocorre devido à elevada densidade do material, além do molde

metálico ser desprovido de canais para a eliminação do ar. Defeitos de fundição reduzem a vida útil dos anodos pelo fato desses pontos serem preferenciais para o início de corrosão.



**Figura 1.** Macrografia da amostra do anodo fundido Pb-Ag 0,5%.

As Figuras 2 e 3 mostram a análise qualitativa a micrografia de duas amostras, sendo a Figura 2 do anodo fundido com concentração de Ag 0,5% e a Figura 3 referente ao laminado com a mesma concentração.



**Figura 2.** Micrografia anodo fundido Pb-Ag 0,5% - 500x.

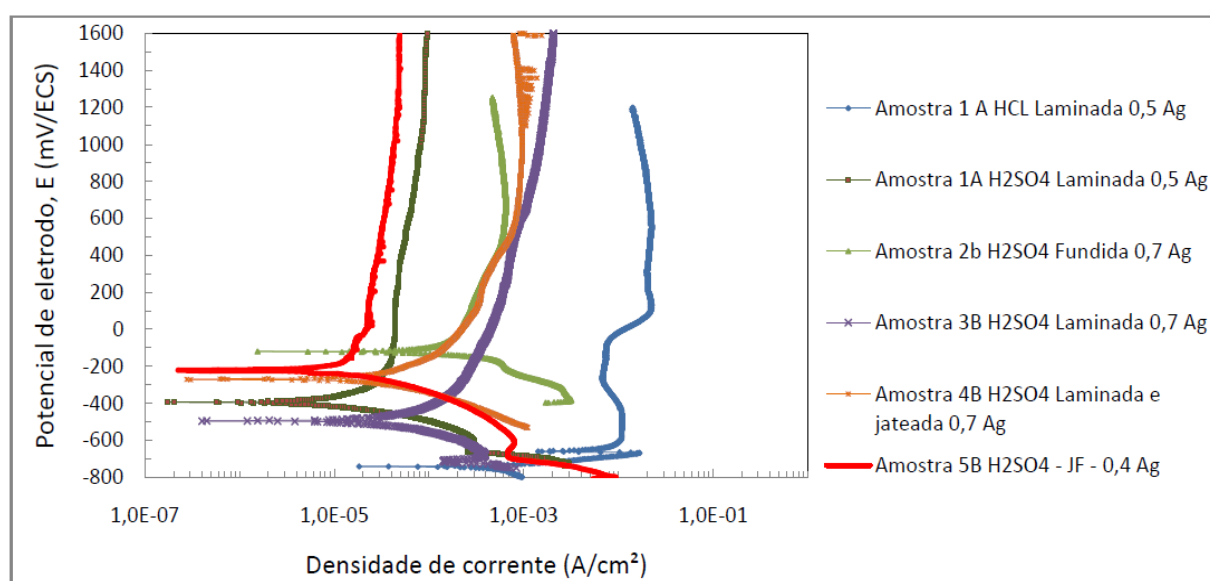
Os anodos fundidos têm uma estrutura dendrítica, onde a prata é segregada formando uma fase rica na região interdendrítica e no contorno de grãos. A corrosão ocorre preferencialmente nas regiões com menor concentração de Ag.<sup>(1)</sup> Na Figura 2 pode ser observada uma estrutura heterogênea com a segregação da Ag.



**Figura 3.** Micrografia anodo laminado Pb-Ag 0,5% - 500x.

Os anodos laminados não apresentam problemas de porosidade e defeitos de fundição. Durante o processo de fabricação o lingote é laminado reduzindo a espessura até a especificação da chapa. A laminação também modifica a estrutura original do lingote tornando-a uma estrutura homogênea, orientada no sentido de laminação.<sup>(1)</sup> A Figura 3 elucida essa estrutura mais homogênea, a segregação de prata ocorre da mesma forma, porém após a deformação as fases ficam com uma melhor distribuição da Ag e do Pb.

Para avaliação da taxa de corrosão foi realizados ensaios eletroquímicos a fim de avaliar a o comportamento das amostras. A Figura 4 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras descritas na Tabela 1, em meios contendo soluções em 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1M HCl.



**Figura 4.** Curvas de polarização potenciodinâmica de ligas de Pb-Ag em 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e, para comparação em 1M HCl; Taxa de varredura de 0,17 mV/s; Eletrodo de referência de calomelano saturado; Temperatura ambiente.

Nota-se na Figura 4 que o comportamento das amostras laminadas e analisadas na solução aquosa de 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi diferente às demais, destacando as amostras 5B com Ag 0,4% e 1A Ag 0,5%. Nessas as curvas estão deslocadas para a esquerda, com menor densidade de corrente e maior potencial de corrosão, o que confere a menor taxa de corrosão comparada às demais.

As amostras 2B, 3B e 4B com 0,7% Ag, onde se variou o método construtivo e o tratamento superficial de jateamento com granalhas de aço. Todas apresentaram um comportamento similar quanto à densidade de corrente, a amostra 3B apresentou o menor potencial de corrosão, o que confere a maior taxa de corrosão comparada às demais.

A amostra 1B foi avaliada em dois meios, sendo 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 1M HCl. Para o meio com HCl a densidade de corrente foi maior e o potencial de corrosão menor sendo mais danoso para o material.

#### **4 DISCUSSÕES**

Na realização do estudo foi comprovada pela análise macrográfica a qualidade inferior dos anodos fundidos comparado ao laminado, a principal causa é o método construtivo. Dado em vista que a deformação mecânica elimina vários defeitos oriundos do processo de fundição. Nas análises metalográficas realizadas foi observado o comportamento das microestruturas compatíveis às apresentadas em outros estudos.

Nas curvas de polarização pode-se comprovar a correlação da homogeneidade da microestrutura com a taxa de corrosão, os materiais laminado apresentaram menor taxa de corrosão. Um ponto relevante é quanto ao teste ser realizado pontualmente na amostra, podendo causar ruídos no teste devido à possibilidade da variação da microestrutura com a região ensaiada.

O tratamento superficial de jateamento com granalhas de aço contribuiu para a diminuição da taxa de corrosão. Esse teste não foi abordado anteriormente por nenhum autor. Foi objetivado nesse teste correlacionar um tratamento superficial similar ao *shot peening*, usado para embotamento de trincas e endurecimento superficial. Esse teste buscou a diminuição da taxa de corrosão, foi evidenciado nas curvas que polarização que o tratamento superficial contribuiu conforme esperado.

#### **5 CONCLUSÕES**

O método de fabricação por laminação melhora a microestrutura contribuindo para a distribuição de Ag e eliminação de defeitos de fundição. Isso possibilita o aumento da vida útil e diminuição do Pb nos catodos de zinco produzido.

A composição de Ag na composição da liga pode ser diminuída, porém deve ser feito um estudo no resfriamento dos lingotes para assegurar homogeneidade da microestrutura após o processo de laminação.

O Tratamento superficial de jateamento contribui para a diminuição da taxa de corrosão. Essa melhora oportuna a definição do ponto de equilíbrio entre custo do tratamento superficial *versus* a diminuição composição da prata na liga.

#### **Agradecimentos**

À Votorantim Metais Zinco pelo apoio incondicional para o desenvolvimento do trabalho.

À Escola de Minas – UFOP pela contribuição científica em prol do desenvolvimento tecnológico do país.

## REFERÊNCIAS

- 1 PRENGAMAN, R.D., SIEGMUND, A. New wrought Pb-Ag-Ca anodos for zinc electrowinning to produce a protective oxide coating rapidly. RSR Technologies, Inc. Dallas, TX, USA. 2002.
- 2 GONZALEZ, J.A. MALAGA, M., VARGAS, J., DETT, N., Zn EW anodes density and microstructure studies. Teck Cominco Research. 17 out. 2003.
- 3 BOISVERT, S., JANELLE, F., JIAO, ST-ARNAUD, L., The distribution of silver and other elements in Pb-Ag anodes for zinc electrowinning. TMS – The Minerals, Metals & Materials Society. Lead-Zinc 2010.
- 4 CHEN, T.T., DUTRIZAC, J.E., Characterization of the manganese oxide scales formed in Pb-Ag anodes in commercial zinc electrowinning operations. TMS – The Minerals, Metals & Materials Society. Lead-Zinc 2010.
- 5 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion the specimens”: G1, Philadelphia – USA, 1981.
- 6 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). “Standard reference method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements”: G5, Philadelphia – USA, 1982