

INFLUÊNCIA DOS TEORES DE Ni e Mg NA ELETRORECUPERAÇÃO DE ZINCO A PARTIR DE SOLUÇÕES SULFATADAS¹

V. F. C. Lins²
M. M. R. Castro²
C. R. Araújo³
C. P. Almeida⁴
D. B. Oliveira⁴
A. P. G. Lins⁵
B. D. D. Pereira⁶

Resumo

A recuperação de zinco pela eletrólise é consequência da aplicação de uma corrente elétrica através de eletrodos insolúveis (Pb-Ag), causando uma decomposição do eletrólito de sulfato de zinco, contendo ou não impurezas, e a deposição de zinco metálico no catodo, que, neste trabalho, é o eletrodo de alumínio (Al). O processo de eletrólise de zinco sofre o efeito de impurezas presentes em quantidades mínimas, de difícil eliminação por meios ordinários, que podem causar uma redução da eficiência de corrente no processo, e um aumento no gasto de energia elétrica. Além disto, as impurezas de caráter mais nobre que o zinco afetam a pureza da camada eletrodepositada, já que estas também são reduzidas ao estado atômico. Neste trabalho, a influência do níquel em teores de 0,01 a 0,08 mg.L⁻¹ e do magnésio nas concentrações de 2 a 10 g.L⁻¹ no processo de eletrodeposição do zinco foi estudada usando-se a técnica eletroquímica de deposição galvanostática (DG). A presença de níquel e magnésio como impurezas da solução de sulfato de zinco não alterou significativamente a quantidade de zinco depositada na eletrólise realizada por deposição galvanostática, a uma densidade de corrente de 50,05 mA/cm², bem como a eficiência de corrente. Com a adição de níquel ao eletrólito, ocorreu uma redução no consumo energético, o que não foi observado com a adição de magnésio ao sulfato de zinco.

Palavras-chave: Eletrólise; Zinco eletrolítico; Níquel; Magnésio

EFFECT OF Ni AND Mg CONTENTS ON ZINC ELECTROWINNING USING SULFATE SOLUTIONS

Abstract

Zinc electrowinning is performed with a current application through insoluble electrodes (Pb-Ag), causing the electrolysis of zinc sulfate with the presence or absence of impurities, and zinc deposition on the cathode of aluminum. The impurities on zinc electrolysis can reduce the current efficiency and increase the energy consumption. The impurities more noble than zinc can be reduced and deposited on cathode. In this work, the effect of nickel and magnesium on the zinc electrodeposition was studied using electrochemical techniques of galvanostatic deposition. The presence of 0.01-0.08 mg.L⁻¹ of nickel and the addition of 2-10 g.L⁻¹ of magnesium in the zinc sulfate solution did not change the mass of Zn deposited on cathode and the current efficiency, using galvanostatic deposition with a current density of 50.05 mA/cm². There was a decrease of the energy consumption with the nickel addition in the zinc sulfate solution. Magnesium addition in the electrolytic solution did not change the energy consumption of the zinc electrolysis.

Key words: Electrolysis; Electrolytic zinc; Nickel; Magnesium.

¹ Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, Vitória - ES, 23-27 de julho de 2007

² D. Sc., Universidade Federal de Minas Gerais

³ M. Sc., Universidade Federal de Minas Gerais

⁴ Engenheiro Químico, Universidade Federal de Minas Gerais

⁵ Graduando do Curso de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais

⁶ M. Sc., Engenheiro Químico, VOTORANTIM Metais

1 INTRODUÇÃO

Indicado para proteger superfícies metálicas contra a corrosão, o zinco é aplicado geralmente em aços nos processos de galvanização por imersão a quente ou por eletrogalvanização. Os principais segmentos consumidores de aço galvanizado são a indústria automobilística, de construção civil, de ferragens, e de eletrodomésticos. O zinco é consumido, ainda, na forma de óxido de zinco, sendo utilizado em diversas aplicações industriais, como na vulcanização de borrachas, em cosméticos, medicamentos, polímeros, dentre outros.⁽¹⁾ Um dos processos de obtenção do zinco eletrolítico é através da sua recuperação por eletrólise a partir de soluções sulfatadas contendo ou não impurezas. 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 especializada descreve em detalhes as variáveis que afetam o processo de eletrólise e seu controle ⁽³⁾. Dentre estas variáveis, o estudo do efeito de impurezas no processo torna-se imprescindível para a otimização da eletrólise de zinco.

O efeito de duas ou mais impurezas prejudiciais em combinação é muito mais danoso à eletrólise do 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 antimônio,⁽⁴⁾ níquel,⁽⁵⁾ cádmio, ferro e cobre.⁽⁶⁾ Segundo Rashkov et al.,⁽⁷⁾ a deposição simultânea de cobalto e níquel induz a redissolução dos depósitos de zinco. Krupkova⁽⁸⁾ e Villas Boas⁽⁹⁾ demonstraram que o aumento da concentração de sulfato de magnésio no eletrólito causava um aumento na densidade, viscosidade e resistência elétrica da solução de sulfato de zinco. Entretanto, o aumento na resistividade da solução dependia das concentrações de Zn e ácido no eletrólito. O aumento da resistividade específica causou um aumento do potencial da célula, elevando o consumo energético.

A relevância acadêmica deste trabalho se deve 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.

Um método promissor para o estudo dos processos de eletrodeposição tem sido a aplicação de técnicas eletroquímicas como a deposição galvanostática.^(6,10,11)

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

2 METODOLOGIA

As Tabelas 1 e 2 apresentam os métodos de preparo das soluções eletrolíticas, todas realizadas com agitação magnética, juntamente com os códigos de identificação adotados para este trabalho.

Tabela 1 – Soluções eletrolíticas de sulfato de níquel (NiSO₄)

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 – 0,01 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 0,01 mg.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 – 0,04 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 0,04 mg.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 – 0,08 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 0,08 mg.L ⁻¹ de Mn 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

Tabela 2 – Soluções eletrolíticas de sulfato de magnésio (MgSO₄)

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 – 5 Mg	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,206 M de sulfato de Mg, MgSO 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 50,6683 g MgSO 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 Mg	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,411 M de sulfato de Mg, MgSO 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 101,34 g MgSO 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 – 15 Mg	Solução 0,913 M de sulfato de zinco, ZnSO ₄ .7H ₂ O, contendo 60 g.L ⁻¹ de Zn livre + solução 0,617 M de sulfato de Mg, MgSO 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 152,0 g MgSO 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 mA/cm², próxima ao valor de trabalho industrial sugerido e igual a 500 A/m² (50 mA/cm²). O tempo de ensaio foi de 3 horas.

Tanto o anodo, quanto o catodo, que apresentam área superficial de exposição igual a 1 cm², 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 com 03 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 em uma balança de precisão com fundo de escala 0,0001 g.

Aplicando-se a lei de Faraday^(12,13) 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 g.mol⁻¹ e n_{ox} igual a +2, para uma densidade de corrente igual a 50,5 mA, por um período de tempo de 3 h, tem-se que a massa teórica depositada é igual a **184,71 mg de Zn**. Segundo Pontes⁽¹³⁾, a eficiência de deposição galvanostática pode ser determinada pela seguinte expressão:

$$\text{Eficiência (\%)} = \frac{\text{Massa depositada (mg)}}{\text{Massa Teórica (mg)}} \times 100 \quad (2.2)$$

Uma estimativa do consumo energético pode ser feita através da expressão sugerida por Agostinho⁽³⁾:

$$\text{Consumo de energia (kwh / ton)} = \frac{V_M \times 8,4 \times 10^5}{10 \times EC} \quad (2.3)$$

Onde se V_M é a voltagem média, em [Volts] e, EC, a eficiência de corrente, em [%].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta as curvas de estabilização de potencial vs. tempo para o eletrólito de 60 Zn 0,04 Ni e para o de 60 Zn 10 Mg, obtidas à temperatura ambiente.

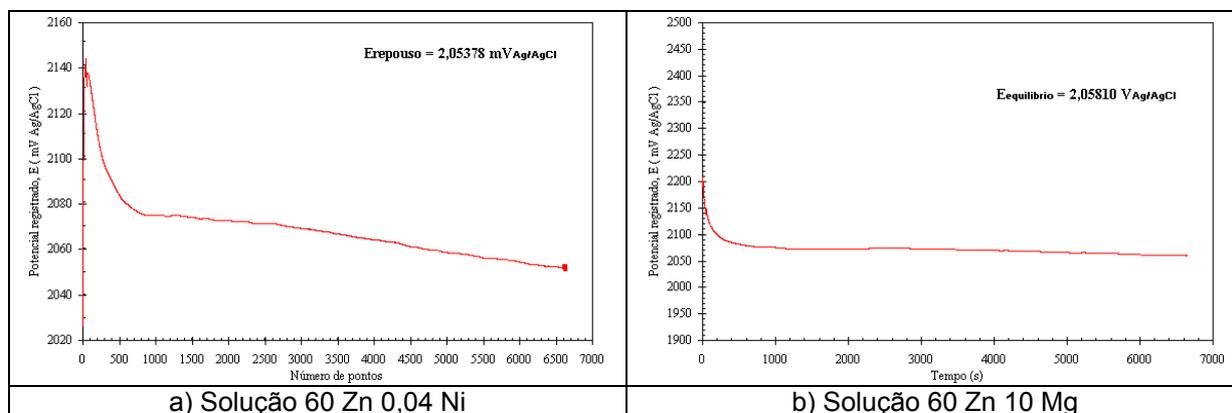


Figura 1: Curvas de deposição galvanostática para a densidade de corrente aplicada, em função do tempo de deposição, para o eletrólito de 60 Zn 0,04 Ni (1a) e para o de 60 Zn 10 Mg (1b)

De modo geral, as curvas potencial vs. tempo estabilizam-se na direção catódica. Além disso, constata-se que o potencial de estabilização resultante da corrente imposta foi de aproximadamente - 2,0 V (Ag/AgCl), correspondendo a $- 1,78 V_{EPH}$. A faixa de pH das soluções sulfatadas durante os testes de deposição galvanostática é de 4,5 – 5.

As Figuras 2 a 5 apresentam os dados de potencial (Figura 2), massa de zinco depositada (Figura 3), eficiência de corrente (Figura 4) e consumo de energia (Figura 5) para os processos de eletrólise a partir de soluções de sulfato de zinco com adição de níquel ou magnésio. Com a adição de níquel ao eletrólito, observa-se uma tendência de redução do potencial e do consumo energético com o aumento do teor de níquel em solução. A massa de zinco depositada e a eficiência de corrente aumentaram com o aumento da concentração de níquel no eletrólito, o que é contrário a dados da literatura.⁽⁷⁾ Assim, pelos resultados experimentais aqui obtidos, a adição de níquel parece exercer um efeito benéfico no processo da eletrólise de zinco.

Com a adição de magnésio, ocorre uma ligeira tendência à redução do potencial (Figura 2b) para as concentrações de 5 e 10 g.L⁻¹, conforme relatado por Krupkova⁽⁸⁾. Com a adição de sulfato de magnésio ao eletrólito, a massa de zinco depositada permanece praticamente inalterada, conforme apresentado na Figura 3 b. A eficiência de corrente apresentou uma ligeira tendência de aumento com a adição de magnésio (Figura 4b), como ocorreu no caso da adição de níquel. O consumo energético permaneceu aproximadamente inalterado com a adição de magnésio ao eletrólito, conforme mostrado na Figura 5b. A literatura⁽⁸⁾ relata um aumento do potencial da célula com o aumento da concentração de sulfato de magnésio no eletrólito, o que não foi observado. Os valores de consumo de energia na eletrólise com o eletrólito contendo 10 g.L⁻¹ de Mg apresentaram maior desvio padrão, em relação aos demais testes, dificultando a identificação de uma determinada tendência de aumento ou redução do gasto energético.

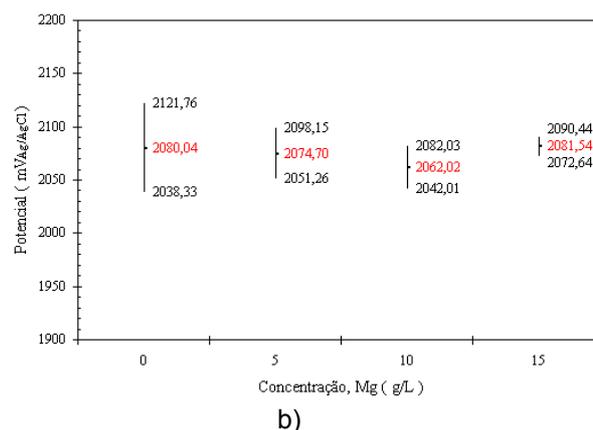
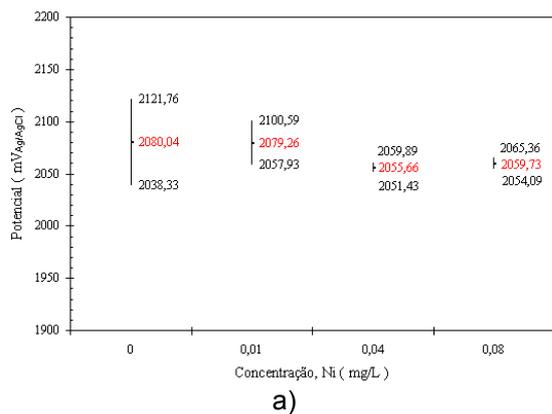


Figura 2: Curvas de potencial em função do teor de íon metálico livre em solução, à temperatura ambiente do laboratório - a) Solução 60 g.L⁻¹ Zn + Ni e b) Solução 60 g.L⁻¹ Zn + Mg

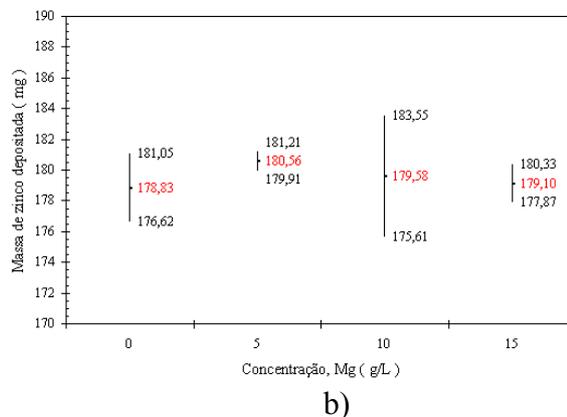
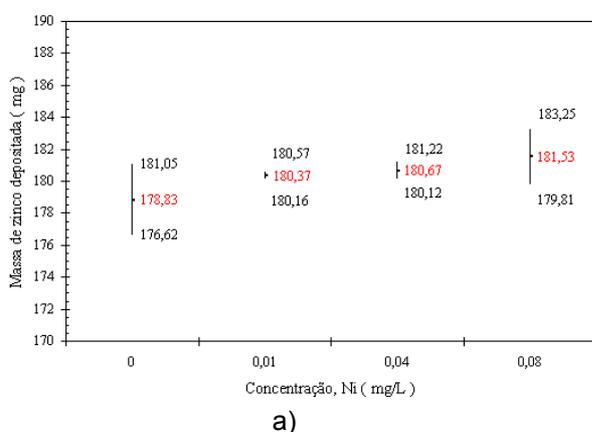


Figura 3: Curvas de massa de zinco depositada em função do teor de íon metálico livre em solução, à temperatura ambiente do laboratório - a) Solução 60 Zn + Ni e b) Solução 60 Zn + Mg

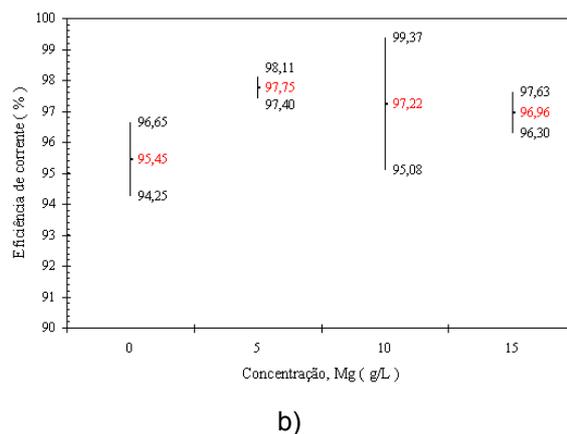
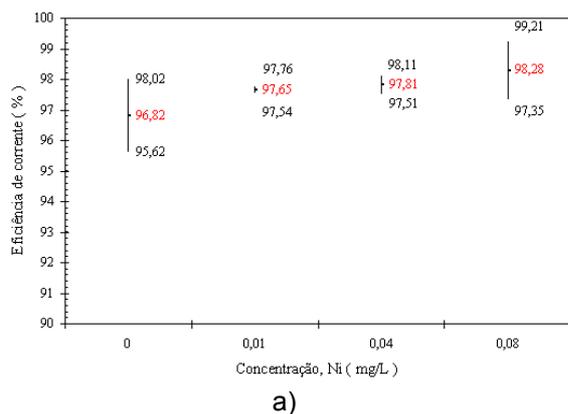


Figura 4: Curvas de eficiência de corrente em função do teor de íon metálico livre em solução, à temperatura ambiente do laboratório - a) Solução 60 Zn + Ni e b) Solução 60 Zn + Mg

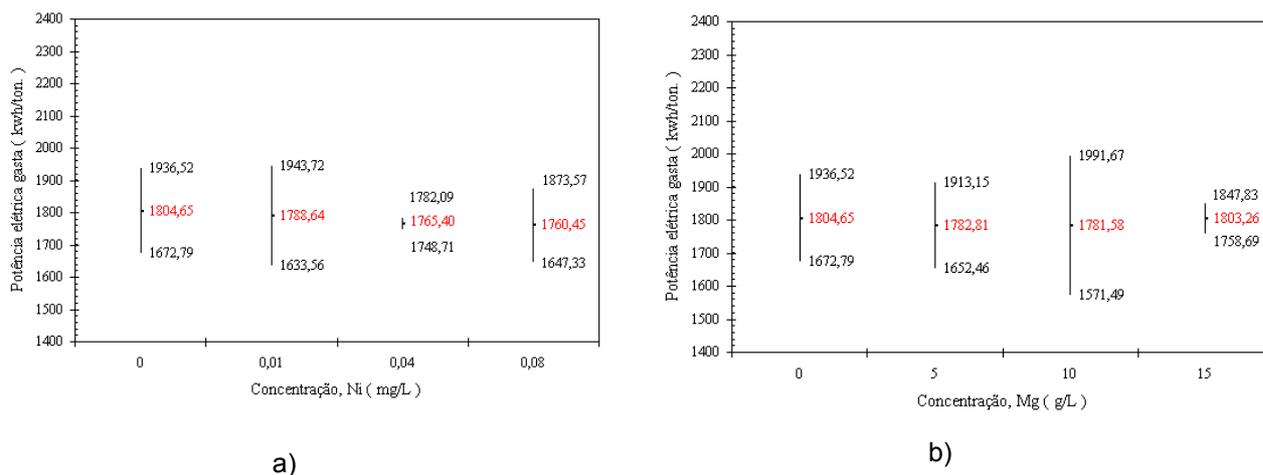


Figura 5: Curvas de consumo energético em função do teor de íon metálico livre em solução, à temperatura ambiente do laboratório - a) Solução 60 Zn + Ni e b) Solução 60 Zn + Mg

4 CONCLUSÕES

Com a realização dos testes de deposição galvanostática de zinco a partir de soluções de sulfato de zinco com e sem adição de impurezas de níquel e magnésio foi possível concluir que:

- A presença de níquel parece exercer um efeito benéfico na eletrólise de zinco, aumentando a massa de zinco depositada, a eficiência de corrente, e reduzindo o consumo energético.
- Com a adição de sulfato de magnésio ao eletrólito, a massa de zinco depositada permanece praticamente inalterada. A eficiência de corrente apresentou uma tendência de aumento com a adição de magnésio, como ocorreu no caso da adição de níquel. O consumo energético permaneceu aproximadamente inalterado com a adição de magnésio ao eletrólito.

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 IVANOV, I., STEFANOV, Y., Hydrometallurgy, v. 64, 2002.
- 5 TRIPATH, B. C., DAS, S. C., MISRA, V.N., Hydrometallurgy, v. 69, 2003.
- 6 MURESAN. L. et. Al. Hydrometallurgy, v. 34, p. 345-354, 1996.
- 7 RASHKOV, S. J. et al. J. Appl. Electrochem., v. 23, p. 1011-1016, 1993.
- 8 KRUPKOWA. D. Rudy I. Metale Niezelane, v. 17, issue 12, p. 581, 1972.
- 9 VILLAS BOAS, R. C. Eletrorecuperação de zinco: uma revisão das variáveis influentes. Brasília: DNPM – Departamento Nacional da Produção Mineral. Tecnologia Mineral, Seção Metalurgia extrativa, no. 06 (01), 42p. 1979.
- 10 MUNFORD, M. L. Eletrodeposição de filmes finos de cobalto em silício tipo-n monocristalino. Florianópolis: UFSC, 1998. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Física) – Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina. 102p. 1998.
- 11 MUNFORD, M. L. Eletrodeposição de nanoestruturas metálicas em silício monocristalino. Florianópolis: UFSC, 2002. Tese de Doutorado (Doutorado em Física) – Curso de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Santa Catarina. 150p. 2002.
- 12 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.
- 13 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.