



Recuperação de Zinco de Sucatas de Aço Galvanizado

Larissa Araujo Carvalho

Projeto Final de Curso

Orientadores:

Prof. Simone Louise Delarue C. Brasil, D. Sc.

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Fevereiro de 2019

RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE SUCATAS DE AÇO GALVANIZADO

Larissa Araujo Carvalho

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de bacharel em Química Industrial.

Aprovado por:

Leila Yone Reznik, D. Sc.

Elber Vidigal Bendinelli, M. Sc.

Gabriel Batalha Leoni, M. Sc.

Orientado por:

Simone Louise Delarue C. Brasil, D. Sc.

Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Fevereiro de 2019

Carvalho, Larissa Araujo.

Recuperação de zinco de sucata de aço galvanizado / Larissa Araujo Carvalho.
Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2019.

xi, 58 p.; il.

(Projeto Final de Curso) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019. Orientadores: Simone Louise Delarue C. Brasil e Ladimir José de Carvalho.

1. Zinco. 2. Aço Galvanizado. 3. Sucata. 4. Projeto Final de Curso. (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Simone Louise Delarue C. Brasil e Ladimir José de Carvalho. I. Título.

Aos meus pais e irmão, por todo amor e carinho durante o caminho.

Aos meus amigos, por todas as risadas compartilhadas.

*“Aquele que quebra uma coisa para descobrir o que ela é deixou o caminho da
sabedoria.”*

J. R. R. Tolkien

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por terem me criado para ser a pessoa que sou hoje, por sempre me apoiarem e acreditarem em mim. Ao meu irmão, por ser maravilhoso e me ajudar sempre que podia. Eu amo vocês!

Aos meus orientadores, professora Simone Louise Delarue C. Brasil e professor Ladimir José de Carvalho pelo apoio e conselhos, que foram indispensáveis para a execução deste trabalho.

Ao Prof. Rodrigo de Siqueira Melo, coordenador do Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados da UFRJ/Campus Macaé, pela realização dos ensaios de Absorção Atômica apresentados nesse trabalho.

Aos meus amigos do Laboratório de Corrosão e Proteção pelo companheirismo, ensinamentos e ajuda.

Ao meu querido amigo Victor Hugo Cardozo, por ser minha dupla durante a graduação. Obrigada por me dar conselhos e sugestões, por ouvir quando precisava desabafar e ter paciência quando era necessário. Você foi essencial para a realização deste trabalho.

As minhas amigas Caroline, Mayara e Vilma, minhas colegas de curso, por todo o apoio durante a graduação. Agradeço pelos grupos de estudo, saídas para distrair e conversas durante o almoço.

Aos meus amados amigos da engenharia de alimentos Marina, Mylla, Raphael e Guilherme pelo companheirismo e amizade incondicional. Obrigada por terem me ajudado nas situações difíceis e compartilhado a alegria dos bons momentos. Vocês foram um dos melhores presentes que eu recebi durante a graduação.

Ao meu grupo de amigas do ensino médio pela presença em muitos momentos importantes da minha vida. Em especial, as minhas queridas amigas Thamires e Jessica por todos os anos nove anos de amizade.

Aos meus amigos do LASSA, em especial ao professor Jorge Rodrigues, pela paciência e apoio durante o meu primeiro contato como aluna de iniciação científica.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau bacharel em Química Industrial.

RECUPERAÇÃO DE ZINCO DE SUCATAS DE AÇO GALVANIZADO

Larissa Araujo Carvalho

Fevereiro, 2019

Orientadores: Prof. Simone Louise Delarue C. Brasil, D. Sc.

Prof. Ladimir José de Carvalho, D. Sc.

O aço galvanizado é um material com grande aplicação industrial, o que produz uma quantidade significativa de sucata. Sendo o zinco um metal completamente reciclável, sem qualquer perda de suas propriedades, sua recuperação é o escopo do presente trabalho. Objetivando recuperar o zinco a partir de sucatas, foram realizados ensaios em laboratório para avaliar os processos de lixiviação a partir de soluções ácida e básica, seguida de eletrodeposição do zinco em célula eletrolítica. Os banhos utilizados foram produzidos a partir do ataque com ácido sulfúrico 1M e hidróxido de sódio 1M. O zinco lixiviado foi recuperado por uma célula eletrolítica utilizando catodos de zinco e aço-carbono. O tempo de duração dos processos de lixiviação e eletrodeposição foram de 30 minutos. Técnicas de absorção atômica e titulação com EDTA foram utilizadas para quantificar o zinco em solução. O estudo demonstrou que a recuperação de zinco da sucata pelo ataque ácido foi mais eficiente que o ataque básico, necessitando de menor tempo de lixiviação e alcançando o substrato de aço-carbono no tempo do experimento. A eletrodeposição a partir das soluções básicas apresentou uma maior uniformidade de revestimento, enquanto que as soluções ácidas apresentaram cristais mais bem definidos. Constatou-se a influência da densidade de corrente na morfologia das deposições.

Palavras Chave: Zinco; Aço Galvanizado; Sucata

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
2.1	Geral	3
2.2	Específicos	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1	Zinco	4
3.1.1	Propriedades	4
3.1.2	Produção e Consumo do Zinco	5
3.1.3	Aplicação	6
3.2	Aço Galvanizado	7
3.2.1	Definição	7
3.2.2	Galvanização a Quente	8
3.2.3	Eletro galvanização	11
3.2.4	Diferenças entre a Galvanização a quente e a Eletro galvanização	12
3.3	Reciclagem de Aços	14
4	METODOLOGIA	17
4.1	Lixiviação	17
4.1.1	Preparo das Sucatas de aço Galvanizado	17
4.1.2	Soluções de Ataque	18
4.1.3	Processo de Lixiviação	19
4.2	Processo de Eletro deposição do Zinco	20
4.2.1	Célula Eletroquímica	20
4.2.2	Eletrodo de Trabalho	21
4.2.3	Eletro deposição do Zinco	22
4.2.4	Quantificação do Zinco em Solução	23

4.2.5	Verificação da Uniformidade do Revestimento	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Lixiviação da sucata	27
5.2	Eletrodeposição do zinco	32
5.3	Titulação com EDTA	39
5.4	Absorção Atômica	40
5.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	42
5.6	Uniformidade de Revestimento	46
6	CONCLUSÕES	48
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	49
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50
Anexo I.	Microscopia Óptica dos Corpos de Prova de Aço Eletrodepositados	55
Anexo II.	Curvas de Calibração para Absorção Atômica	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de Zinco Eletrolítico no Brasil de 2001 a 2011	5
Figura 2 - Exportação e Importação dos diferentes minerais no Brasil	6
Figura 3 - Aplicações do Zinco	7
Figura 4 - Etapas do processo de galvanização a quente	11
Figura 5 - Processo de Eletro galvanização	12
Figura 6 - Espessuras de revestimento para diferentes processos de galvanização	13
Figura 7 - Camadas intermetálicas em um aço galvanizado por imersão a quente	14
Figura 8- Processo de reciclagem do aço	15
Figura 9 - Esquema do Processo de Recuperação do Zinco	17
Figura 10 - Foto da peça de sucata de aço galvanizado antes do corte	18
Figura 11 - Sucata de aço galvanizado após o corte	18
Figura 12 - Esquema da célula de lixiviação com medição do potencial	19
Figura 13 - Esquema da célula eletroquímica	20
Figura 14 - Catado de Zinco	21
Figura 15 - Catodo de Aço-carbono	22
Figura 16 - Esquema da Eletrodeposição	23
Figura 17 - Ponto de Virada para o indicar Negro de Solocromo	25
Figura 18 - Gráfico de Potencial (V) x Tempo (min) durante a lixiviação ácida e básica	27
Figura 19 - Influência do pH na taxa de corrosão do zinco.	28
Figura 20 - Sucatas após a lixiviação com ácido sulfúrico	28
Figura 21 - Sucatas após a lixiviação com hidróxido de sódio	29
Figura 22 - Sucata de aço galvanizado antes da imersão em ácido sulfúrico.	30
Figura 23 - Sucata de aço galvanizado após a imersão em ácido sulfúrico	30
Figura 24 - Sucata de Aço galvanizado antes da imersão em hidróxido de sódio	31
Figura 25 - Sucata de Aço Galvanizado após imersão em hidróxido de sódio	31
Figura 26 - Valores de Potencial eletroquímico durante as eletrodeposições (10 A/dm ²)	32
Figura 27 - Diagrama de Equilíbrio Potencial-pH para o sistema zinco-água em 25°C	33
Figura 28 - Fio de zinco antes da Eletrodeposição. (A) eletrodeposição com solução ácida; (B) eletrodeposição com solução básica;	35

Figura 29 - Fio de zinco após Eletrodeposição com 10 A/dm ² . (A) eletrodeposição com solução ácida; (B) eletrodeposição com solução básica;	35
Figura 30 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 10 A/dm ² .	36
Figura 31 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 10 A/dm ² .	37
Figura 32 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 5 A/dm ² .	38
Figura 33 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 5 A/dm ² .	38
Figura 34 - Soluções ácidas após adição de tampão de amônio.	40
Figura 35 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido e 10 A/dm ² .	43
Figura 36 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido e 5 A/dm ² .	44
Figura 37 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado básico e 10 A/dm ² .	45
Figura 38 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado básico e 5 A/dm ² .	45
Figura 39 - Microscopia dos corpos de prova de aço-carbono eletrodepositados após imersão em solução de cobre.	46
Figura 40 – Panorâmica dos corpos de prova de aços após eletrodeposição utilizando:	55
Figura 41 – Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 10 A/dm ² com aumento de 1000x.	55
Figura 42 - Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 10 A/dm ² com aumento de 1000x.	56
Figura 43 - Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 5 A/dm ² com aumento de 1000x.	56
Figura 44 – Curvas de calibração do Zn ²⁺ .	57
Figura 45 – Equação da reta para concentração de Zn ²⁺ .	57
Figura 46 – Curva de calibração para Pb ²⁺ .	58
Figura 47 – Equação da reta para concentração de Pb ²⁺ .	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Principais Minerais do Zinco	4
Tabela 2 - Principais Fontes de Zinco para Reciclagem	16
Tabela 3 - Soluções de ataque utilizadas nos processos de lixiviação, suas concentrações e pH	19
Tabela 4 - Valores de Potencial para a etapa de eletrodeposição utilizando 10 A/dm ² .	33
Tabela 5 - Ganho de massa dos catodos após processo de eletrodeposição	34
Tabela 6 - Concentrações de zinco em solução pela Titulação com EDTA	39
Tabela 7 - Concentrações de zinco em solução através de absorção atômica	41
Tabela 8 - Concentrações de chumbo em solução através de absorção atômica	42

1 INTRODUÇÃO

Segundo dados do Banco Mundial os preços internacionais da maioria das *commodities* minerais vem aumentando ao longo do tempo. Dentre os metais básicos que tiveram seu preço valorizado, o que mostrou maior aumento foi o zinco, com um crescimento de cerca 50%, em 2017, em relação ao ano anterior. O aumento na cotação deste metal está relacionado a forte demanda de aço galvanizado, bem como ao fechamento de grandes minas brasileiras de zinco nos últimos anos. (DIPLAN, 2017)

O zinco é um componente natural da crosta terrestre e uma parte inerente do nosso meio ambiente. Ele está presente na rocha, no solo, no ar e na água, bem como em plantas, animais e seres humanos. Esse mineral é completamente reciclável, não apresentando qualquer perda das suas propriedades químicas ou físicas quando recuperado, sendo essencial para a sociedade moderna (ARAUJO, 2015).

A maior aplicação do zinco é no revestimento de peças e estruturas de aço carbono, através do processo de galvanização. A proteção por galvanização pode ser feita por galvanização a quente ou por eletrodeposição. Na galvanização a quente, a barra de aço é imersa na solução da substância a ser galvanizada, sob temperaturas superiores a 400° C, enquanto no processo de eletrodeposição ocorre deposição dos íons do metal mais nobre no substrato através da imposição de uma corrente elétrica (CEDRIM et al., 2016).

Essa proteção tem grande durabilidade, porém, depois de algum tempo pode sofrer desgaste natural. De acordo com o Instituto de Metais Não Ferrosos (2018), cerca de 30% do suprimento mundial do zinco é reciclado. Além disso, há uma estimativa de que a quantidade de sucata revestida com zinco aumente em 50% nos próximos anos. Assim, ganha cada vez mais relevância as discussões sobre sustentabilidade e meio ambiente e reutilização desses materiais, no sentido de tentar garantir que as aplicações e necessidades de consumo atuais não inviabilizem a as necessidades das gerações futuras.

Processos corrosivos em estruturas de concreto, obras de arte, cascos de embarcações, torres de transmissão, entre outros, é um problema mundial, que traz riscos à população. Segundo a ABGALVA (Associação Brasileira de Galvanização) cerca de 1 a 5% do PIB dos países são consumidos pela corrosão. No Brasil a estimativa de gastos é de 4% do PIB do país para resolver este problema. Em um país com tantas prioridades, tais como saúde e educação,

é inadmissível gastos tão significativos com estes problemas econômicos. Por este motivo é fundamental a preocupação com a recuperação de materiais que estejam ligados a corrosão.

Aços galvanizados normalmente são reciclados via fornos de arco elétrico. Neste processo o zinco é eliminado na forma de pó de ferrita de zinco. Entretanto, muitas operações de reciclagem do aço não estão aptas a lidar com particulados de zinco. Sendo assim, é necessária a retirada do zinco de sucatas de aço galvanizado para que as peças possam ser alimentadas em Alto-fornos para a produção de aço. A lixiviação do zinco através de diferentes soluções de ataque para retirar a camada de galvanização de sucatas vem sendo estudada. (GROGAN, MARTINS, ANDERSON, 2018; LI et al., 2015)

Entretanto, a recuperação do zinco levanta algumas questões quanto ao tipo de solução de ataque a ser utilizado, à relação com o potencial durante a etapa de lixiviação com a presença de zinco em solução e ao avanço da produção de hidrogênio, ao tipo de depósito de zinco e suas características após a eletrodeposição e qual o substrato ideal para este método.

Para responder ao menos algumas dessas questões, no presente trabalho é proposto um método de recuperação do zinco com etapas de lixiviação ácida e básica seguido de uma eletrodeposição em fios de zinco e cupons de aço carbono. As técnicas utilizadas tiveram o objetivo de avaliar o depósito formado, o potencial das soluções de ataque e as quantidades de zinco presentes nas soluções antes e após os processos de eletrodeposição.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

O objetivo deste trabalho foi estudar processos de recuperação do zinco presente nas camadas de galvanização de sucatas de aço galvanizado, através do processo de lixiviação seguido da eletrodeposição do metal, em substratos metálicos.

2.2 Específicos

- Comparar a lixiviação do zinco presente nas sucatas através de um ataque ácido, usando ácido sulfúrico, e um ataque básico, com hidróxido de sódio;
- Acompanhar o processo de lixiviação a partir de medidas de potencial eletroquímico na superfície metálica;
- Eletrodepositar o zinco presente em solução em fios de zinco e em corpos de prova de aço carbono.
- Caracterizar e avaliar o zinco presente nos substratos metálicos após a etapa de eletrodeposição.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Zinco

3.1.1 Propriedades

O zinco é um metal de transição interna, de cor branco-azulada, que se apresenta na forma de cristais hexagonais. Este elemento possui número atômico 30, massa molar 65,382 g/mol, temperatura de fusão de 419,5°C, ponto de ebulição de 907°C e densidade 7,14 g/m. Um pouco mais abundante que o cobre, o zinco perfaz uma média de 65 gramas de cada tonelada de crosta terrestre. Os depósitos de sulfetos representam importante fonte desse metal. Os principais minerais dos quais se extrai o zinco estão listados na Tabela 1. (SANTOS, 2009)

Tabela 1 - Principais Minerais do Zinco

Mineral	Fórmula química	Composição em Zn
Esfalerita	ZnFeS	67%
Heminorfita	Zn ₂ SiO ₄	54,20%
Smithsonita	ZnCO ₃	52,00%
Hidrozincita	2ZnO.3Zn(OH) ₂	56,00%
Calamina	2ZnO.SiO ₂ .H ₂ O	54,00%
Zincita	ZnO	80,30%
Willemita	Zn ₂ SiO ₄	58,50%
Franklinita	Zn,MnFe ₂ O ₄	15,00 a 20,00%

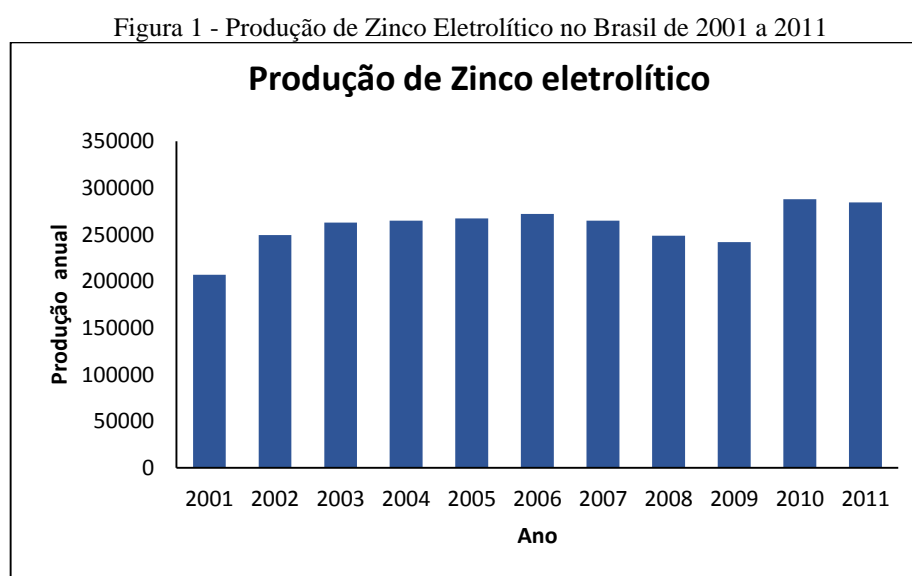
Fonte: SANTOS, 2009

Um das propriedades mais importantes do zinco é o seu uso como revestimento anticorrosivo em estruturas metálicas de aço, alumínio e ferro fundido. Esse metal pode ser aplicado por diferentes processos, destacando-se eletrodeposição, imersão a quente e aspersão térmica que são os principais processos de aplicação de revestimentos de zinco usados para proteção contra corrosão (SANTOS; PANOSSIAN, 2018)

3.1.2 Produção e Consumo do Zinco

Os principais produtores de zinco do início do século XXI são China, Austrália e Peru. O zinco metálico é produzido pelo aquecimento dos minérios de sulfeto e/ ou lixiviando o produto oxidado em ácido sulfúrico ou através de fusão em um alto-forno. Esse metal é obtido a partir da solução de lixiviação por eletrólise ou é condensado a partir do gás de alto forno e depois destilado de impurezas (SANTOS, 2009)

Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM) (2015), no Brasil a produção de zinco eletrolítico tem aumentado nos últimos anos com pequenas quedas como em 2009, explicada pelas questões econômicas do País. A Figura 1 demonstra esta progressão entre os anos de 2001 a 2011.



Fonte: SANTOS, 2009; IBRAM, 2015 (Modificado)

Apesar do aumento da produção de Zinco no país, essa ainda é deficiente para suprir o mercado nacional, sendo necessária a importação desse mineral. Em 2012, o Brasil gerou 2,3% da produção mundial de zinco o que ficou bem abaixo da produção de outros minerais, tais como, minério de ferro (16,68%) e bauxita (14,09%). A Figura 2 representa a posição econômica dos diferentes minerais produzidos ou não no Brasil dentro do binômio exportação/importação (IBRAM, 2015). Fica claro pela análise do esquema que o zinco é um metal que é simultaneamente produzido e importado pelo Brasil.

Figura 2 - Exportação e Importação dos diferentes minerais no Brasil

Exportador Global Player	Exportador	Auto-Suficiente	Importador/ Produtor	Dependência Externa
Nióbio (1) Min.Ferro(3) Manganês (5) Tantalita (2)	Níquel Magnesita Caulim Estanho	Calcário Diamante Indust. Titânio	Cobre Fosfato	Carvão Metalúrgico Enxofre Potássio
Grafite (3) Bauxita (3) Rochas Ornamentais (4)	Vermiculita Cromo Ouro	Tungstênio Talco	Diatomito Zinco	Terras Raras


Minerais Estratégicos

Fonte: IBRAM (2015)

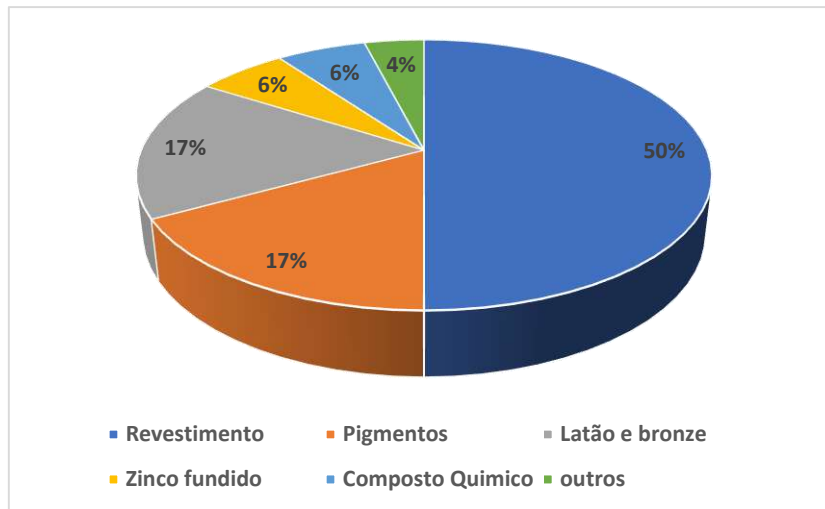
3.1.3 Aplicação

O zinco é um metal cuja as propriedades físicas permitem facilidade de moldagem, sendo utilizado principalmente como zinco metálico em galvanização na produção de chapas “zincadas” pelas siderúrgicas, na produção de ligas ou na galvanização de estruturas de aço. Segundo Sobral, Oliveira e Lima (2018), o zinco é utilizado para proteger estruturas de ferro e de aço, por ser um material resistente a corrosão e de fácil aplicação. O revestimento de zinco representa metade do destino final deste metal, sendo utilizado na proteção do ferro e do aço carbono da corrosão causada por agentes naturais. Existem diversos métodos para produzir um revestimento à base de zinco e o mais comum é a galvanização, que é usada principalmente no setor automotivo, construção civil e na produção de eletrodomésticos. Os compostos de zinco, como o óxido, são utilizados na agricultura, na indústria química, farmacêutica, na fabricação de pigmentos e borrachas.

O consumo de zinco metálico no Brasil tem a seguinte distribuição: chapas zincadas a quente e chapas eletro galvanizadas: 50%; ligas diversas de zinco: 17,00%; produção de latão: 17,00%; óxidos de zinco e produtos químicos: 6,00%; zinco fundido: 6%; outras utilidades: 4%. (SANTOS, 2009).

A Figura 3 ilustra os percentuais de utilização nas diversas aplicações industriais do zinco.

Figura 3 - Aplicações do Zinco



Fonte: SOBRAL; OLIVEIRA; LIMA, 2018

3.2 Aço Galvanizado

3.2.1 Definição

O aço galvanizado é constituído de um substrato metálico de aço carbono revestido com uma camada de zinco. Segundo Nunes, Bendinelli, Ordine (2018), o aço galvanizado é um material bastante empregado na indústria, por conjugar excelentes propriedades de resistência mecânica e anticorrosiva. Por este motivo é possível observar material em aço galvanizado, com vários anos de uso, tendo a camada de zinco em bom estado de conservação.

A presença do zinco no metal oferece dois tipos de proteção. A primeira é a proteção por barreira, onde o revestimento evita o contato entre o aço e o ambiente, água e ar atmosférico, impedindo processos corrosivos. O processo de galvanização produz uma barreira altamente aderente e com alta resistência à corrosão. Sendo assim, a proteção por barreira é um dos principais mecanismos anticorrosivos. Como o zinco é um elemento reativo, ao contrário de um revestimento com tinta, ele vai se degradar com o passar do tempo. Isto faz com que a proteção seja dependente do índice de corrosão e espessura do revestimento. O zinco irá reagir com o ar e água presente no ambiente formando produtos de corrosão como óxido de zinco e hidróxido de zinco. (ICZ, 2011)

O segundo tipo de proteção é a galvânica, onde zinco protege o aço devido ao seu potencial mais eletronegativo. Até que o zinco próximo ao substrato seja completamente consumido, o aço está protegido contra corrosão, caso seu potencial eletroquímico seja mantido em valores mais negativos (mais catódicos) do que $-0,8V_{Ag/AgCl}$. (ICZ, 2011)

Os dois principais métodos para galvanizar aços são imersão a quente e eletrodeposição. Porém, técnicas menos comuns como aspersão térmica e tintas ricas em zinco também podem ser aplicadas. A escolha do método irá depender de fatores como: uniformidade e espessura de revestimento, geometria e tamanho da peça e aparência decorativa. (TOMACHUK, COSTA, 2015)

3.2.2 Galvanização a Quente

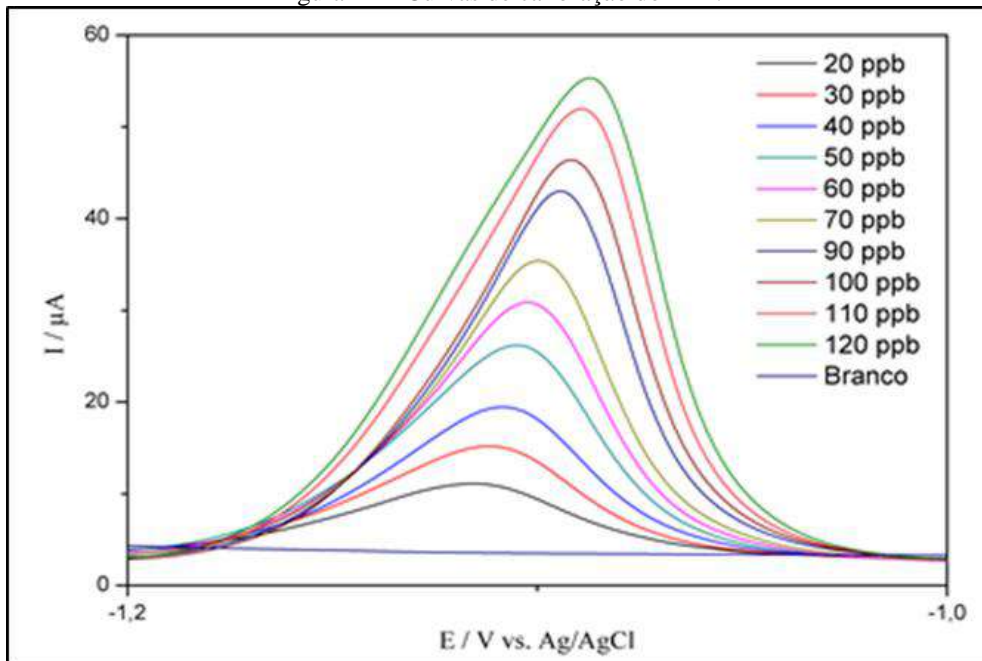
A Galvanização a quente consiste em um processo de aplicação de revestimentos de zinco a componentes de aço ou ferro fundido através da imersão do componente em um banho de zinco fundido. Este processo é relativamente simples o que o torna vantajoso em relação a outros métodos de proteção contra corrosão. Este processo foi criado em 1741, quando Melouin, químico francês, descobriu que o zinco era capaz de proteger o aço da corrosão.

Segundo Pannoni (2018), as principais vantagens da galvanização a quente são:

- Custo inicial inferior: A galvanização a fogo, de modo geral, possui custos muito competitivos quando comparados a outras formas de galvanização.
- Pequena manutenção: Este tipo de galvanização apresenta menores custos de manutenção ao longo da vida útil do componente/estrutura.
- Durabilidade: A expectativa de vida de revestimentos galvanizados aplicados sobre componentes estruturais excede os 40 anos na maior parte dos ambientes rurais, e se situa entre 10 a 30 anos na maior parte dos ambientes urbanos.
- Contaminação ambiental: O revestimento não é tóxico e não contém substâncias voláteis.
- Proteção uniforme: Todas as superfícies de um componente galvanizado a quente são protegidas tanto internamente quanto externamente.

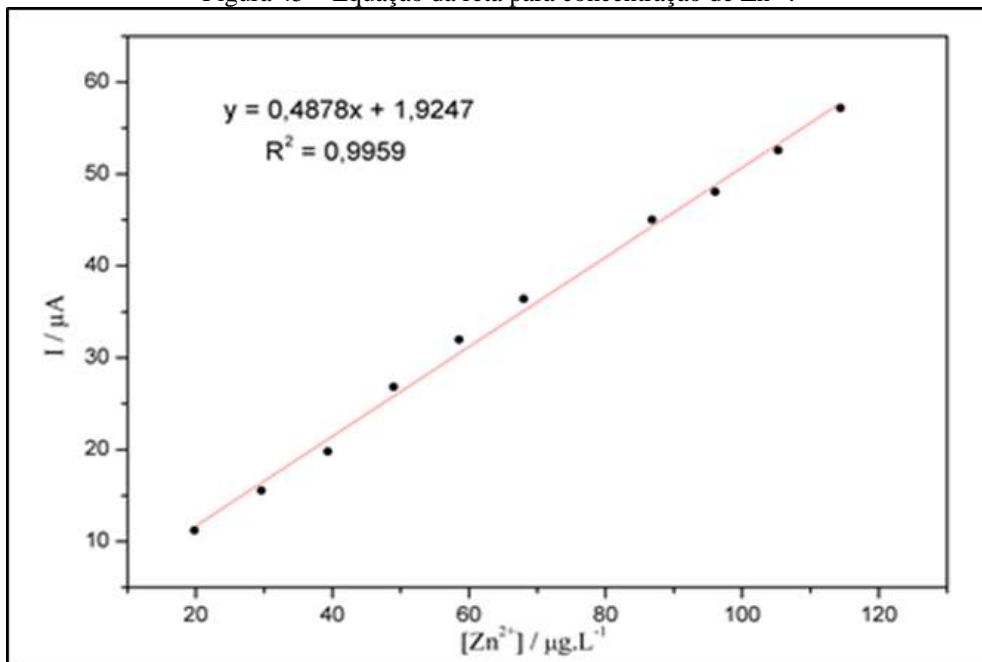
O método mais conhecido de galvanização consiste na simples imersão da estrutura metálica em zinco fundido. Conforme a

Figura 44 – Curvas de calibração do Zn^{2+} .



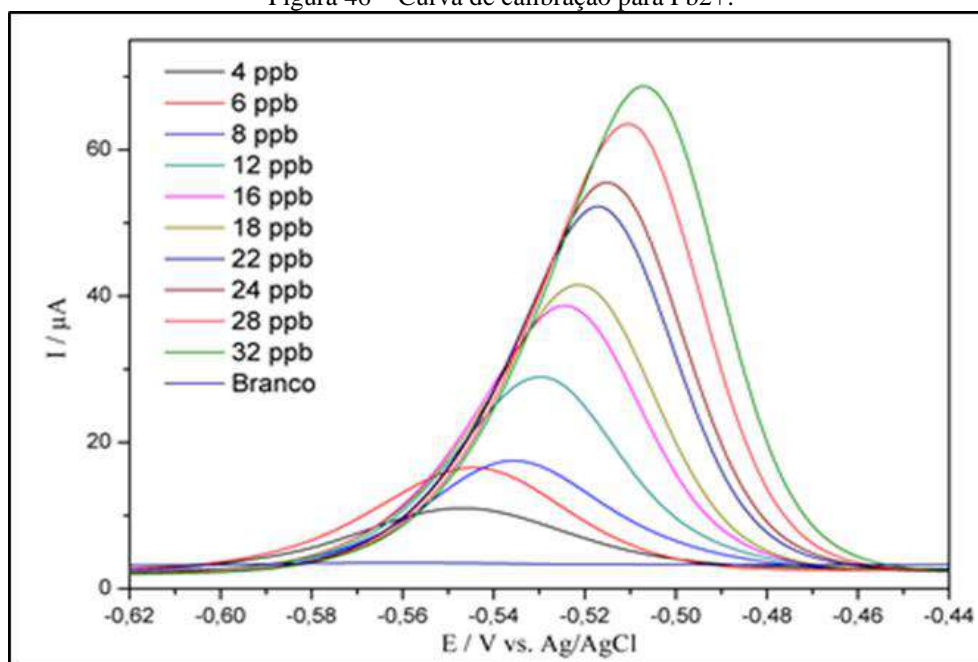
Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 45 – Equação da reta para concentração de Zn^{2+} .



Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 46 – Curva de calibração para Pb²⁺.



Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 47 – Equação da reta para concentração de Pb²⁺, este método é denominado galvanização a quente e é realizada nas seguintes etapas (AGA, 2018):

Preparo da superfície: A finalidade do preparo da superfície no processo de galvanização por imersão a quente é obter a superfície de aço mais limpa possível removendo todos os resíduos contaminantes e dessa forma garantir uma boa reação do zinco com o aço. Este processo consiste em três etapas básicas:

Desengraxe: Feito com ácido ou soda cáustica tem a finalidade de remover óleo e graxa do aço.

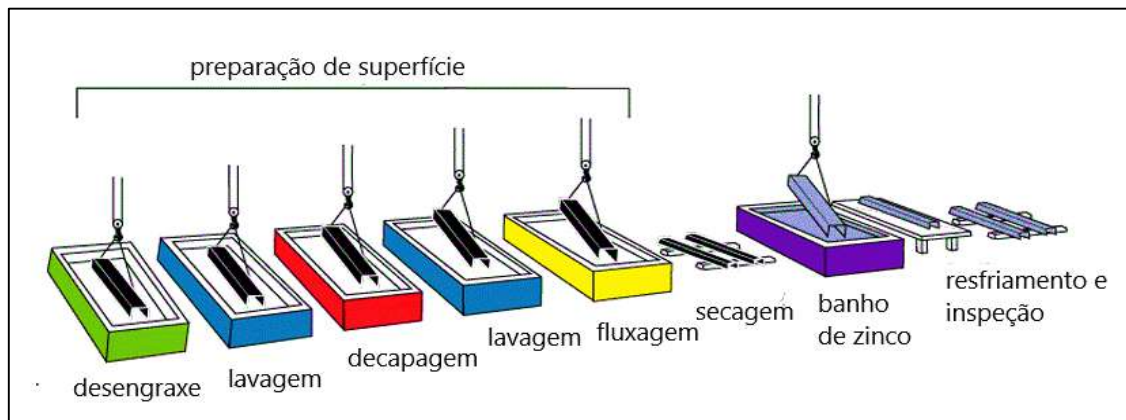
Decapagem: Feita em solução de ácido clorídrico ou sulfúrico, dissolve possíveis carepas de laminação do aço carbono criando, assim, poros de ancoragem mecânica para facilitar a adesão do metal de revestimento.

Fluxagem: Esta etapa tem como objetivo limpar o aço e criar um revestimento protetor para evitar qualquer oxidação antes de entrar na caldeira de galvanização. Existem dois tipos de fluxos, que devem estar contidos em tanques separados, o primeiro, ligeiramente ácido,

contém uma combinação de cloreto de zinco e cloreto de amônio; o segundo, conhecido como fluxo de topo, flutua no topo do zinco líquido na caldeira de galvanização

Galvanização: Uma vez que o aço tenha sido completamente limpo, está pronto para imersão no banho de zinco. Às vezes outros metais podem ser adicionados à caldeira para promover certas propriedades desejáveis no revestimento galvanizado. A caldeira de galvanização é aquecida a uma temperatura que varia de 438-460 °C, ponto em que o zinco está em estado líquido. Os produtos de aço são abaixados na caldeira de galvanização em um ângulo, e permanecem no banho até que o aço aqueça à temperatura do banho. Uma vez que a reação de difusão de ferro e zinco esteja completa, o produto de aço é retirado da caldeira de zinco. O mergulho inteiro dura geralmente menos de dez minutos, dependendo da espessura do aço.

Figura 4 - Etapas do processo de galvanização a quente

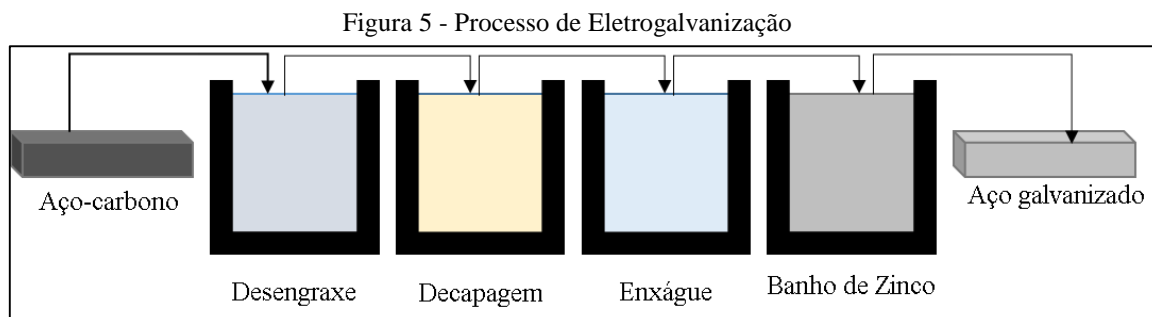


Fonte: AGA (2018)

3.2.3 Eletro galvanização

O processo de eletro galvanização é uma forma econômica e rápida de adicionar camadas de zinco em pequenas peças e fios de aço. Nesse método, a camada de zinco é colocada no aço carbono através de eletrodeposição em um processo contínuo. O arranjo mais comum é a utilização de anodos de titânio, prata ou outros anodos inertes. Entretanto, é possível utilizar anodos de zinco puro. As chapas de aço carbono são os catodos da célula eletroquímica gerada, onde o zinco em solução vai ser depositado através da utilização de corrente. (AGA, 2018).

A Figura 5 demonstra um esquema simplificado do processo de eletro galvanização. É possível perceber que esse método apresenta menos etapas que a galvanização por imersão a quente, sendo constituído por três etapas de preparo da superfície e a etapa de eletrodeposição.



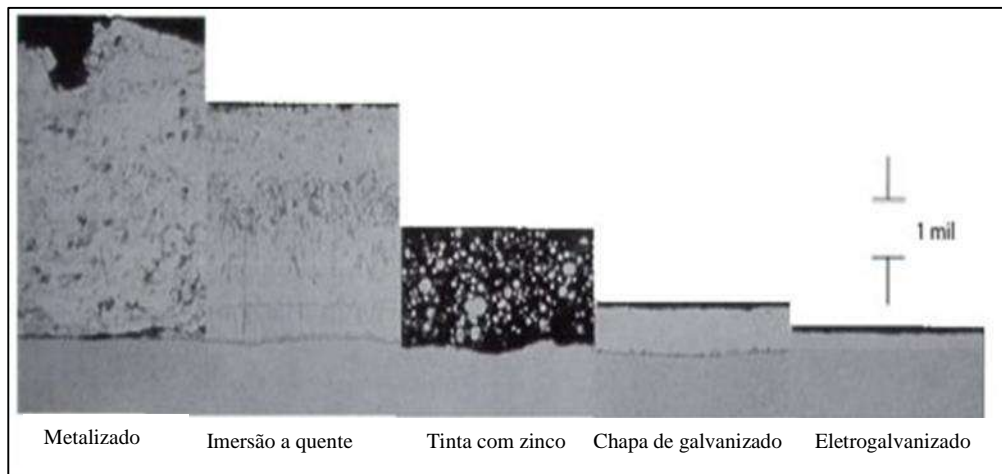
Fonte: Elaboração Própria

O zinco está presente no banho eletrolítico na forma de íons. Até a década de 70, os banhos mais utilizados eram à base de cianeto. Os banhos contendo cianeto são os mais eficientes, porém são extremamente tóxicos ao ambiente e ao ser humano. Com o aumento de regulações e exigências governamentais, o aumento por alternativas capazes de diminuir os impactos ambientais e toxicológicos, que apresentem as mesmas características dos revestimentos produzidos com os banhos cianídricos estão sendo investigadas. Na literatura, além dos banhos de cianeto, banhos ácidos e alcalinos também são muito utilizados. Entretanto, são muito suscetíveis a contaminações e necessitam do preparo de superfície adequado (AGA, 2010; TOMACHUK, COSTA, 2015).

3.2.4 Diferenças entre a Galvanização a quente e a Eletro galvanização

Um das principais diferenças entre a galvanização a quente e a eletro galvanização está na espessura da camada de galvanizado e a presença de fases intermetálicas. Na galvanização a quente, a espessura da camada tem relação com o tempo de imersão, enquanto que na eletro galvanização, a espessura tem relação com a temperatura do banho e com a densidade de corrente. Na Figura 6 é possível perceber a diferença entre as espessuras de revestimento entre esses dois processos. (GALVANIZERS, 2017)

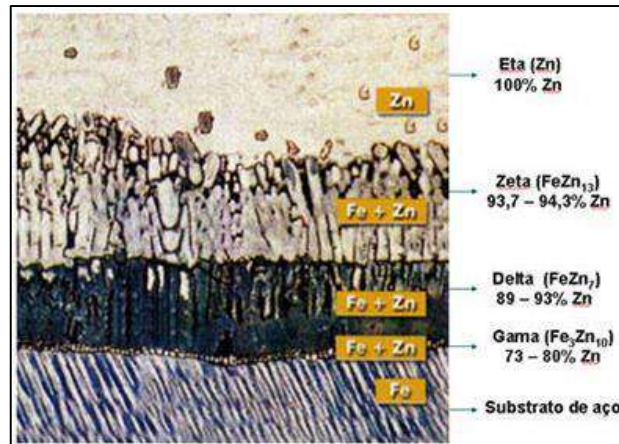
Figura 6 - Espessuras de revestimento para diferentes processos de galvanização



Fonte: AGA (2018)

O processo utilizado também influencia na aparência e estrutura da camada de galvanização. A imersão a quente produz camadas intermetálicas no material. As camadas Gama, Delta, Zeta e Eta apresentam diferentes quantidades de ferro em sua composição. Conforme a Figura 7, a camada Gama é a mais próxima do substrato metálico e apresenta a maior quantidade de ferro, enquanto que a camada Eta é a mais externa e contém zinco puro. (GOES, 2014)

Figura 7 - Camadas intermetálicas em um aço galvanizado por imersão a quente



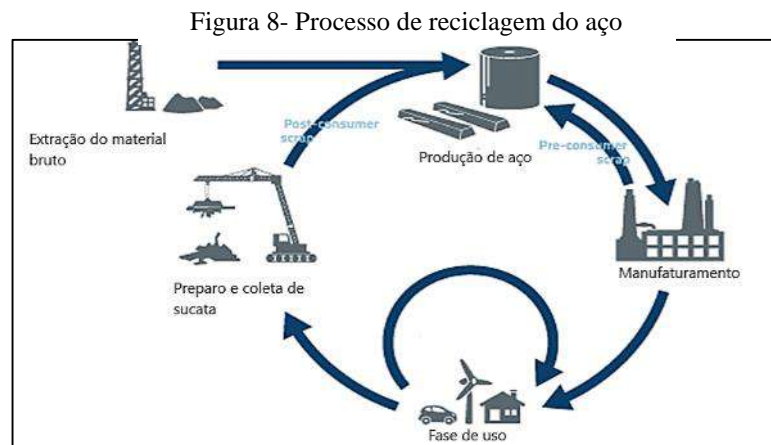
Fonte: GOES, 2014

A eletro galvanização apresenta um melhor acabamento do que a galvanização a quente. Seu revestimento é mais uniforme. Entretanto, sua duração varia de alguns meses até alguns poucos anos, muito menor quando comparada com a média de 20 a 50 anos da imersão a quente (AGA, 2010).

A capacidade de trabalho de peças eletro galvanizadas, pois não apresentam trincas quando conformadas, e a capacidade de aplicação em frestas e peças de geometria complexas são uma das principais características da eletro galvanização. Camadas de zinco eletro depositadas são mais uniformes, com a formação de eletro depósitos densos, de granulometria fina e excelente ductibilidade (TOMACHUK, COSTA, 2015).

3.3 Reciclagem de Aços

A sucata é uma matéria-prima importante para a indústria do aço, pois podem ser utilizadas na produção de aço como fonte de ferro. Na Europa, a produção de aço utiliza as sucatas de diversas formas. A produção através de Alto-fornos utiliza as sucatas como fonte de ferro extra, mas as produções através de fornos de arco elétrico as utilizam como matéria-prima principal. A Figura 8 demonstra o ciclo de reciclagem do aço. A reciclagem do aço é altamente eficiente e diminui a emissão de gás carbônico em cada ciclo de reciclagem. (EUROFER, 2018)



Fonte: EUROFER (2018)

O processo de reciclagem do aço galvanizado consiste na separação do zinco do substrato de aço carbono, pois compromete o forno do processo de reciclagem do aço. A retirada de zinco através de processos químicos e térmicos. O aquecimento das chapas de aço galvanizado até temperaturas acima de 500°C, a utilização de atmosferas de ar e cloro gasoso em altas temperaturas e fornos rotativos de três zonas são alguns exemplos de tratamento térmico. Porém, estes métodos apresentam desvantagens como oxidação da chapa de aço carbono e necessidade de etapas de remoção dos produtos de corrosão de forma mecânica. (LIMA, 2013)

O interesse em novas formas tratamento de rejeitos de zinco produzidos por fornos de arco elétrico se deve à sua característica de rejeito tóxico. Os fornos de arco elétrico são uma das formas de reciclagem do aço galvanizado. Eles eliminam rejeitos de zinco em forma de poeiras de ferrita de zinco que devem ser tratadas quando em baixa concentrações ou irem para um processo de reciclagem de zinco quando apresentam concentrações acima de 10%. Os custos para o tratamento e disposição desses rejeitos é significativo. (VIKLUND-WHITE, 2000)

Atualmente, cerca de 30% da oferta mundial de zinco vem de material reciclado. Estima-se que a oferta de sucata de aço revestido com zinco aumente nos próximos anos e como

sua durabilidade é alta (Tabela 2), a reciclagem deve constituir um recurso valioso e sustentável, desse mineral, para as próximas gerações. O zinco pode ser reciclado de folhas de zinco e pedaços de rebarbas de aço galvanizado, sucatas de usinagem de latão, reciclagem de aço, de produtos descartados como automóveis, pneus, aparelhos domésticos, componentes eletrônicos, telhados e calhas de zinco, etc. (ICZ, 2018)

Tabela 2 - Principais Fontes de Zinco para Reciclagem

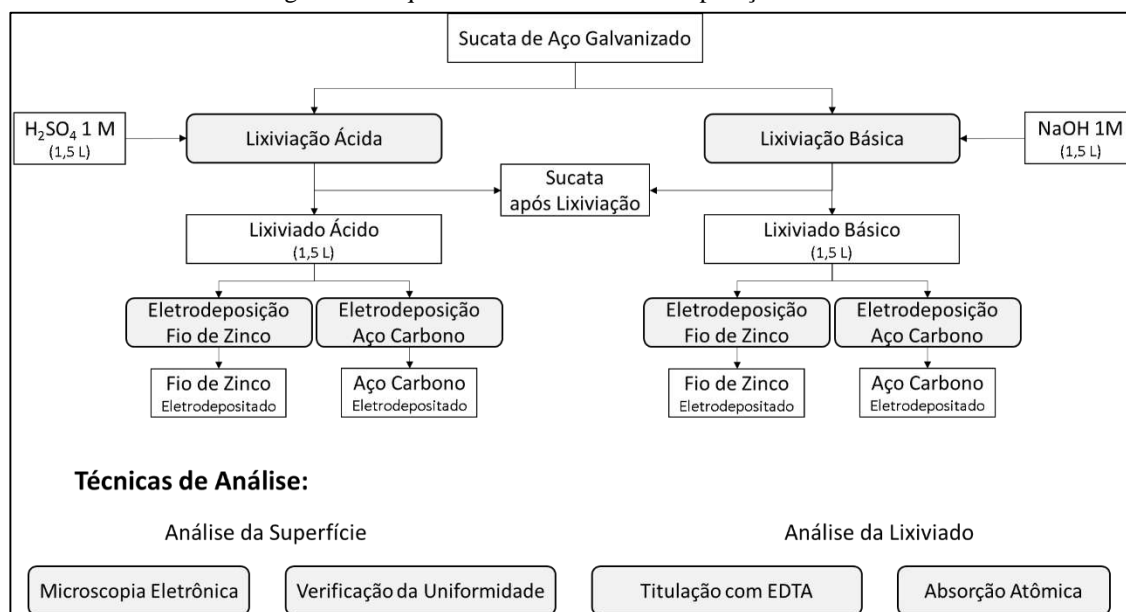
Ciclos de Vida Típicos dos Produtos que contem Zinco		
Produtos	Usos	Ciclo de Vida (anos)
Folha de Zinco	Telhados	100 +
	Revestimentos	200 +
Produtos de Latão	Ampla Gama	10 +
Peças de unidades	Carros, aparelhos, ferragens, etc	10 – 15 +
Revestimentos Galvanizados	Carros, telhados e revestimentos de edifícios	10 – 15 +
Produtos Fabricados	Ampla gama de estruturas: Instalações industriais, rodoviárias e de usina elétricas	25 +
Substâncias Químicas de Zinco	Pneus, produtos de borracha	1 – 5

Fonte: ICZ (2018)

4 METODOLOGIA

A metodologia utilizada neste trabalho pode ser dividida em duas etapas principais: A lixiviação da camada de zinco presente nas sucatas e eletrodeposição do zinco presente nos lixiviados produzidos. O fluxograma geral do processo está presente na Figura 9.

Figura 9 - Esquema do Processo de Recuperação do Zinco



Fonte: Elaboração Própria

4.1 Lixiviação

4.1.1 Preparo das Sucatas de aço Galvanizado

Os corpos de prova de sucata de aço galvanizado foram obtidos a partir do corte de uma peça de tubulação retangular presente na Figura 10. A peça foi cortada em chapas de, aproximadamente, 10cm x 10cm e usinadas para eliminar arestas. Uma das chapas de sucata está presente na Figura 11.

Figura 10 - Foto da peça de sucata de aço galvanizado antes do corte



Fonte: Próprio Autor

Figura 11 - Sucata de aço galvanizado após o corte



Fonte: Próprio Autor

As sucatas foram lavadas com água corrente e sabão, água destilada e álcool para a retirada de impurezas presentes na superfície antes de cada processo de lixiviação.

4.1.2 Soluções de Ataque

As soluções de ataque utilizadas foram: solução de hidróxido de sódio 1M (NaOH) e solução de ácido sulfúrico 1M (H₂SO₄). As soluções foram preparadas utilizando água deionizada e reagentes com grau de pureza analítica (P.A.). A Tabela 3 abaixo apresenta as informações de cada solução utilizada.

Tabela 3 - Soluções de ataque utilizadas nos processos de lixiviação, suas concentrações e pH

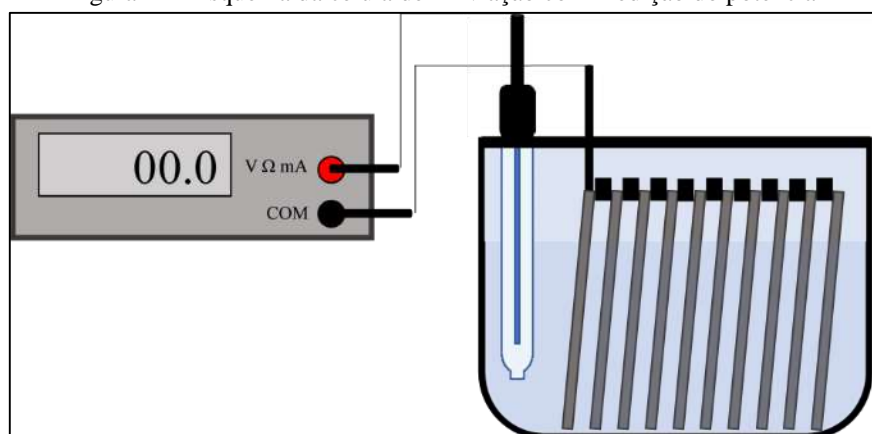
Ataque	Solução	Fórmula Molecular	Concentração (mol/L)	pH
Ácido	Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	1	3,72
Básico	Hidróxido de sódio	NaOH	1	12,47

Fonte: Elaboração Própria

4.1.3 Processo de Lixiviação

Para a obtenção dos banhos a serem utilizados no processo de eletrodeposição, dez corpos de prova de sucatas foram imersos em uma das soluções de ataque por 30 minutos. Durante todo o processo, o potencial foi medido utilizando um multímetro digital Agilent. A Figura 12 contém o esquema da célula de lixiviação. Dez peças de sucata foram colocadas na posição vertical, separadas por espaçadores de plástico sendo apenas a primeira peça ligada ao multímetro digital.

Figura 12 - Esquema da célula de lixiviação com medição do potencial



Fonte: Elaboração própria

Esta etapa foi realizada para cada uma das soluções de ataque escolhidas. Os dados de potencial obtidos pelo multímetro foram transformados em um gráfico de potencial x tempo pelo software Agilent.

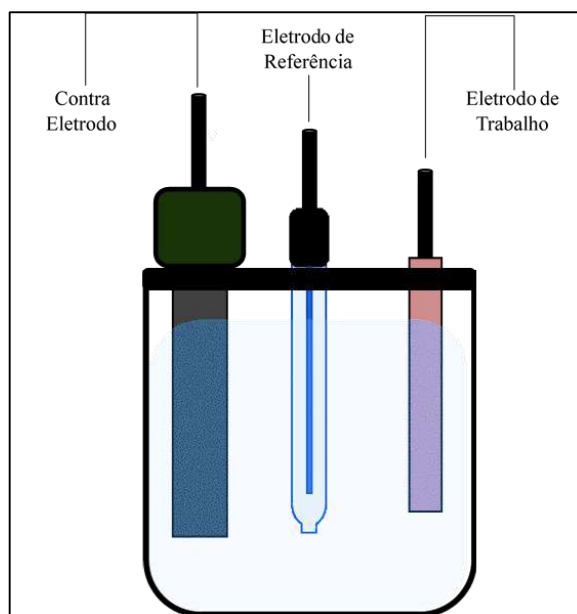
Após 30 minutos, interrompeu-se a medida de potencial e retirou-se as sucatas da solução. As peças foram lavadas em água corrente logo após o término da lixiviação e deixadas para secar em temperatura ambiente. O lixiviado obtido foi armazenado para a etapa de eletrodeposição em recipientes adequados. Retirou-se uma amostra de 100 mL para as análises de absorção atômica e 50 mL para a titulação com EDTA.

4.2 Processo de Eletrodeposição do Zinco

4.2.1 Célula Eletroquímica

Para realizar a eletrodeposição foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro, com volume de 150 mL e tampa de plástico com três aberturas. Os eletrodos utilizados foram de três tipos: eletrodo de titânio revestido com MMO como contra eletrodo, eletrodo de referência de prata/cloreto de prata e o corpo de prova do material a ser depositado como eletrodo de trabalho. A Figura 13 apresenta uma representação esquemática da célula eletroquímica utilizada. O zinco foi eletrodepositado em dois tipos de eletrodos de trabalho.

Figura 13 - Esquema da célula eletroquímica



Fonte: Elaboração Própria

4.2.2 Eletrodo de Trabalho

Foram utilizados dois tipos de eletrodo de trabalho para a eletrodeposição: o primeiro, corpos de prova retangulares de aço carbono com dimensões médias de 10 mm x 35mm e o segundo, corpos de provas de fios de zinco com 2,5mm de diâmetro e 30cm de comprimento. Por causa do tamanho da célula eletroquímica e para aumentar a área do catodo paralela ao anodo de titânio revestido, o fio de zinco foi conformado de modo que 20cm de fio ficassem imersos em solução, conforme a Figura 14.

Figura 14 - Catodo de Zinco



Fonte: Próprio Autor

Os eletrodos de aço carbono (Figura 15) foram jateados em câmaras de jateamento utilizando granalhas de oxido de alumínio. Em seguida, foram lavados com álcool em banho de ultrassom. Os corpos de prova foram armazenados em dessecadores de vidro para diminuir a corrosão sofrida pelo metal.

Figura 15 - Catodo de Aço-carbono



Fonte: Próprio Autor

Após a preparação e identificação dos eletrodos de trabalho, as massas iniciais foram pesadas em balanças analíticas com precisão de 0,0001g. As áreas dos corpos de prova foram medidas utilizando um paquímetro digital da marca Ford.

4.2.3 Eletrodeposição do Zinco

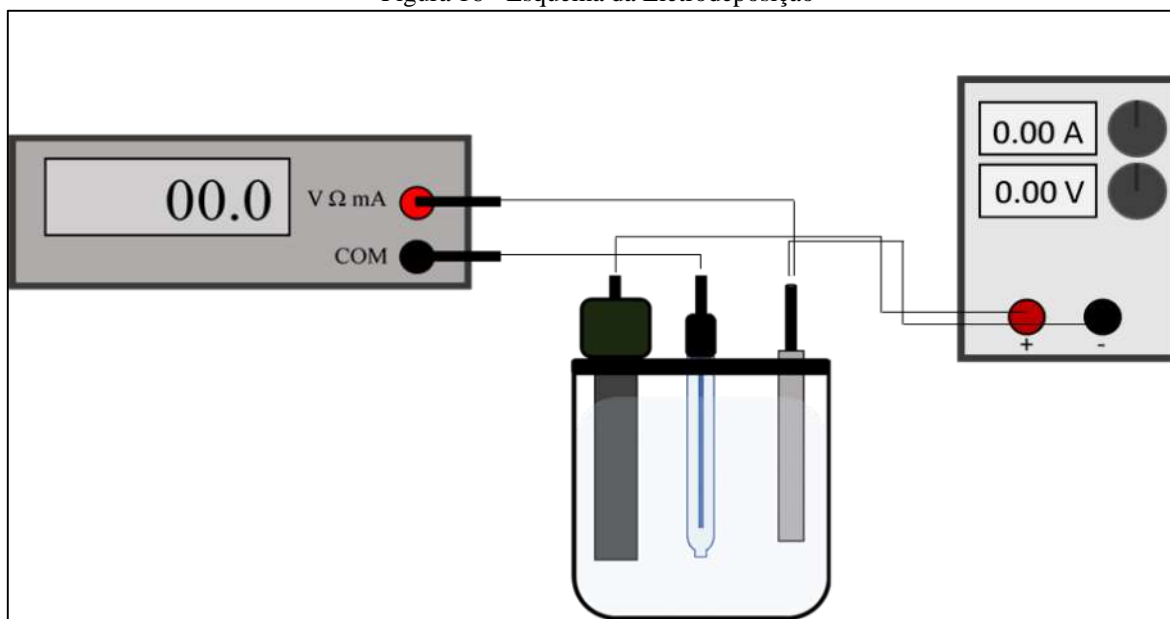
O processo de eletrodeposição foi realizado com as soluções resultantes do processo de lixiviação. Para cada eletrodeposição, 150 mL de solução foram adicionados à célula eletroquímica. Para diminuir o ataque dos corpos de prova de zinco e aço carbono pelo eletrólito, os eletrodos foram imersos na solução após o início do fornecimento de corrente.

Na literatura, a faixa de densidade de corrente mais comum varia de 0,1 a 20 A/dm², dependendo das características de revestimento desejadas e banhos utilizados (PANOSSIAM, 1999; DUNDÁLEK et al., 2017; BANIK, ALKOKAR, 2014; YUAN et al., 2017). No presente trabalho, utilizou-se densidades de corrente de 10 e 5 A/dm² aplicadas por fonte de tensão, por 30 minutos.

Primeiramente, realizou-se a eletrodeposição em fio de zinco com densidade de corrente catódica de 10 A/dm² com o propósito de verificar se os lixiviados seriam eficientes

como banhos eletrolíticos. O anodo de titânio e o eletrodo de trabalho foram ligados à fonte de tensão. O eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o de trabalho foram conectados ao multímetro digital para a obtenção do potencial eletroquímico do corpo de prova ao longo do tempo, como na etapa de lixiviação (Figura 16).

Figura 16 - Esquema da Eletrodeposição



Fonte: Elaboração Própria

Em seguida, a eletrodeposição foi realizada utilizando densidades de corrente de 10 A/dm² ou 5 A/dm², aplicada por fonte de tensão, para eletrodepositar o zinco em solução em eletrodos de trabalho de aço-carbono.

Ao final do procedimento, os eletrodos de trabalho foram deixados para secar em temperatura ambiente. Em seguida, retirou-se 100 mL da solução para a análise de absorção atômica. A solução restante foi armazenada para o método de titulação com EDTA.

As massas finais foram medidas em balanças analíticas de precisão e os eletrodos foram fotografados em um microscópio óptico Smartzoom 5 da Zeiss e em um Microscópio Eletrônico de Varredura para caracterização do depósito de zinco.

4.2.4 Quantificação do Zinco em Solução

Para determinar a quantidade de zinco em solução antes e após a eletrodeposição, utilizou-se os métodos de espectrometria de absorção atômica e titulação complexométrica com EDTA. As análises foram executadas apenas nas soluções derivadas dos processos de eletrodeposição com densidade de corrente de 10 A/dm².

As amostras utilizadas nesta etapa foram identificadas conforme a solução de ataque, etapa do processo e eletrodo de trabalho, conforme o código descrito abaixo.

XY

Onde,

X: Corresponde à solução de ataque utilizada e pode ser as letras A (ataque ácido) e B (ataque básico);

Y: Corresponde ao eletrodo de trabalho utilizado na eletrodeposição. O número 0 indica que a amostra foi retirada antes da eletrodeposição, a letra Z que a eletrodeposição foi realizada com fio de zinco e a letra A que a eletrodeposição foi feita em aço carbono.

Quadro 1 - Códigos das soluções utilizadas na quantificação do zinco

Solução de Ataque	Etapa	Eletrodo de Trabalho	Código
H ₂ SO ₄ (Ataque Ácido)	Antes da Eletrodeposição	-	A0
	Depois da Eletrodeposição	Zinco	AZ
		Aço Carbono	AA
NaOH (Ataque Básico)	Antes da Eletrodeposição	-	B0
	Depois da Eletrodeposição	Zinco	BZ
		Aço Carbono	BA

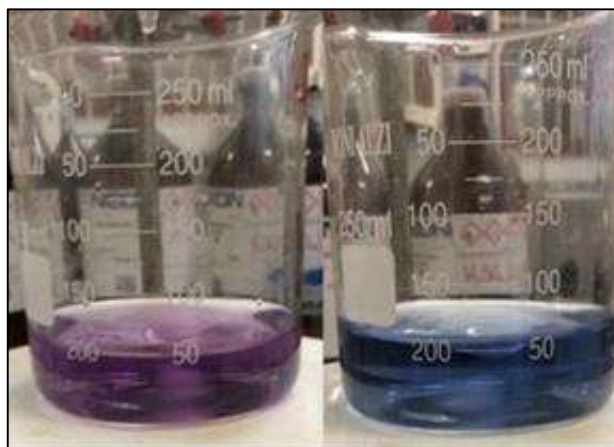
Fonte: Elaboração própria

4.2.4.1 Titulação complexométrica com EDTA

Um dos métodos utilizados para determinar a quantidade de Zn⁺² em solução foi a titulação complexométrica com EDTA. Foi necessário padronizar uma solução de 0,001 M de EDTA com sulfato de zinco. O titulante foi colocado para secar em estufa com a finalidade de retirar a água presente no reagente. Em seguida, a massa de EDTA necessária foi pesada em balança analítica de precisão. Preparou-se dois litros de solução utilizando água deionizada como solvente.

O indicador utilizado foi negro de solocromo, que, no ponto de virada, apresenta uma variação da cor roxa para azul claro, conforme a Figura 17.

Figura 17 - Ponto de Virada para o indicar Negro de Solocromo



Fonte: Próprio Autor

A titulação ocorre em pH próximo a 10. Sendo assim, utilizou-se um tampão de amônia para ajustar o pH da solução a ser titulada. O tampão foi adicionado logo antes de começar a titulação para que não ocorressem erros devido à saída da amônia de solução. As titulações foram realizadas em triplicata.

4.2.4.2 Espectrometria de Absorção Atômica

A espectrometria de absorção atômica foi realizada no campus de Macaé da UFRJ pelo grupo de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados, com o objetivo de quantificar a concentração de Zn^{2+} . As amostras foram diluídas devido à baixa faixa de detecção da técnica utilizada.

Todas as análises voltamétricas foram realizadas através da técnica de voltametria de redissolução anódica por onda quadrada. Foi utilizado um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um eletrodo de fio de platina como contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência, em uma célula contendo 10 mL de eletrólito de suporte de tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5). O filme foi depositado utilizando a técnica de cronoamperometria através da aplicação de um potencial de -1,4 V por 300 segundos com agitação de 700 rpm do meio eletrolítico contendo 1,25 ppm de Bi(III). Após a formação do filme, foi realizada a análise dos metais por voltametria de onda quadrada utilizando os

seguintes: frequência de 30 Hz, amplitude de 20 mV e um step de 9 mV. Antes de cada análise, foi realizada uma cronoamperometria aplicando um potencial de 0,3 V por 30 segundos para oxidar possíveis resíduos de analito depositados na superfície do eletrodo. Todas as análises foram realizadas em triplicata.

4.2.5 Verificação da Uniformidade do Revestimento

A uniformidade do revestimento foi feita através da imersão dos corpos de prova eletrodepositados em solução específica de sulfato de cobre, conforme a norma ABNT NBR 7400. A solução baseia-se na saída do revestimento de zinco pela interação com a solução de sulfato de cobre até o aparecimento de um depósito alaranjado no substrato de aço carbono. Cabe ressaltar que a norma é sugerida para a avaliação de superfícies galvanizadas por imersão a quente mas que foi utilizada no presente estudo, apesar dos revestimentos de zinco terem sido obtidos por eletrodeposição.

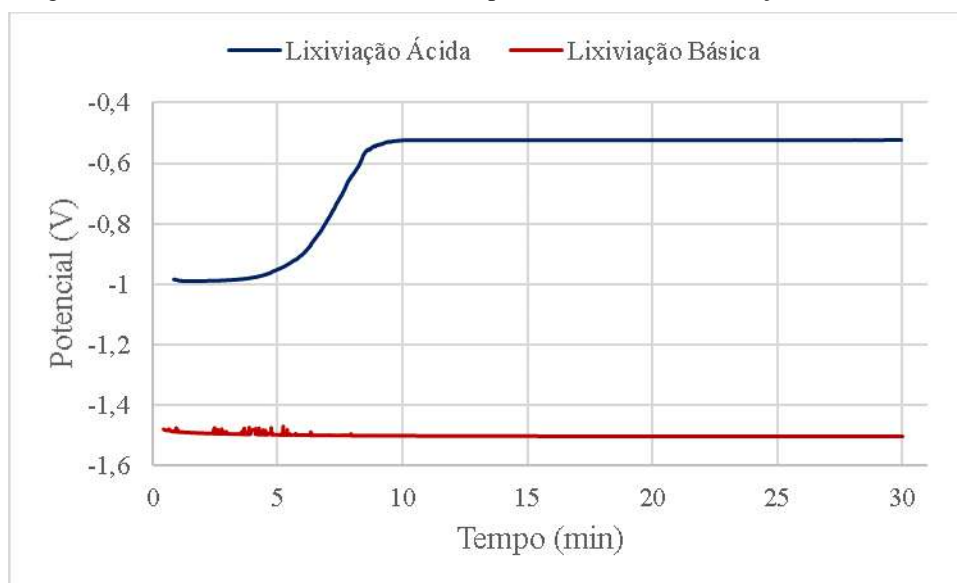
A verificação foi feita com os corpos de prova de aço carbono. As peças foram imersas em solução por um minuto, evitando-se a agitação da solução. Em seguida, o corpo de prova foi lavado em água corrente com o auxílio de uma escova de cerdas. A análise visual consistiu na verificação de possíveis depósitos alaranjados na superfície do metal.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Lixiviação da sucata

Os potenciais dos aços galvanizados durante os processos de lixiviação ácida e básica se encontram na Figura 18.

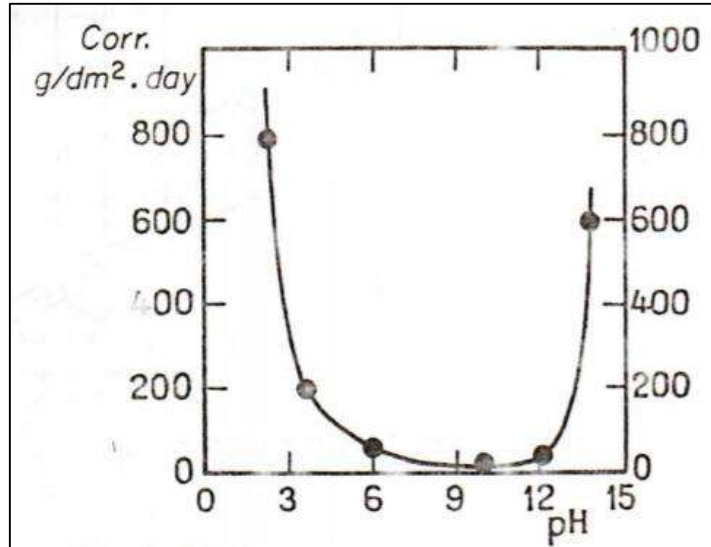
Figura 18 - Gráfico de Potencial (V) x Tempo (min) durante a lixiviação ácida e básica



Na lixiviação ácida é possível perceber que o potencial da sucata de aço galvanizado, inicialmente na ordem de -1V, passa a valores de potencial correspondentes ao do aço carbono na mesma solução (-0,6V) em menos de 10 minutos de ensaio. Entretanto, o potencial se manteve constante durante o processo de lixiviação com a solução de hidróxido de sódio. Sendo assim, pode-se afirmar que a solução de ácido sulfúrico foi eficiente em retirar a camada de galvanização, enquanto que a solução básica não consumiu todo o zinco do revestimento no tempo do experimento.

As diferentes velocidades de corrosão podem ser explicadas pelo pH das soluções utilizadas, conforme Figura 19. O zinco em presença de soluções alcalinas apresenta uma taxa de corrosão relativamente menor do que em ácidos, pois, na presença de pH moderadamente alcalinos, fica coberto por um filme de hidróxido. (POURBAIX, 1974). Sendo assim, a resistência à corrosão é dependente da estabilidade do filme de $Zn(OH)_2$ formado. A concentração do eletrólito e seu pH afetam a estabilidade termodinâmica do hidróxido de zinco. (IJOMAH, 2003)

Figura 19 - Influência do pH na taxa de corrosão do zinco.



Fonte: POURBAIX, 1974

As Figura 20 e Figura 21 apresentam as peças de sucata após o processo de lixiviação.

Figura 20 - Sucatas após a lixiviação com ácido sulfúrico



Fonte: Próprio Autor

Figura 21 - Sucatas após a lixiviação com hidróxido de sódio



Fonte: Próprio Autor

Percebe-se o aparecimento de um depósito escuro nas sucatas que foram imersas em solução de ácido sulfúrico. As fotos retiradas em microscópio óptico confirmam o surgimento do depósito apenas na região imersa em solução, conforme a Figura 23. As sucatas que sofreram o processo de lixiviação básica não apresentaram nenhum tipo de oxidação após a secagem em temperatura ambiente (Figura 25).

Devido ao depósito amarelado aparecer somente nas sucatas que passaram pelo processo de lixiviação ácida, é provável que seja um produto da oxidação do ferro. Essa constatação deve-se ao fato do substrato de aço carbono só ter sido exposto ao ambiente após lixiviação por ácido.

Figura 22 - Sucata de aço galvanizado antes da imersão em ácido sulfúrico.

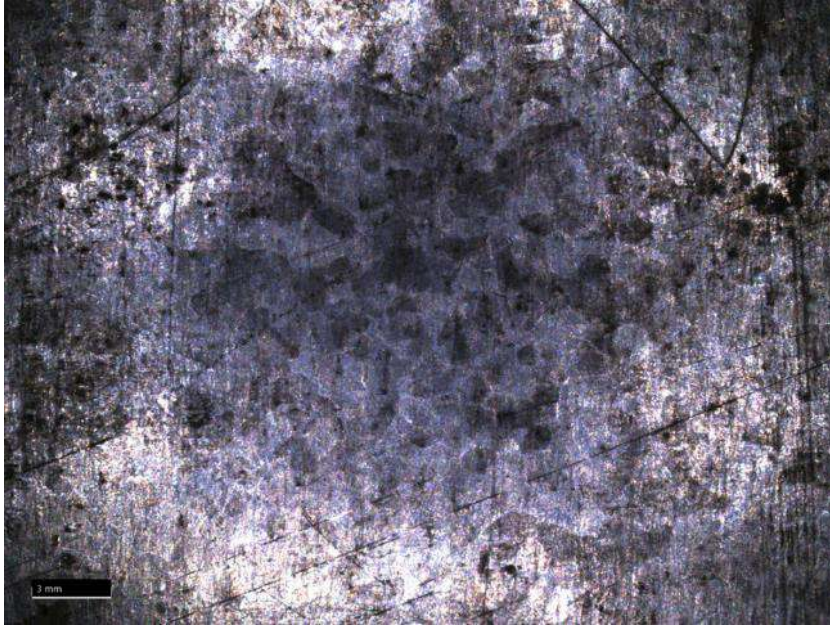


Figura 23 - Sucata de aço galvanizado após a imersão em ácido sulfúrico

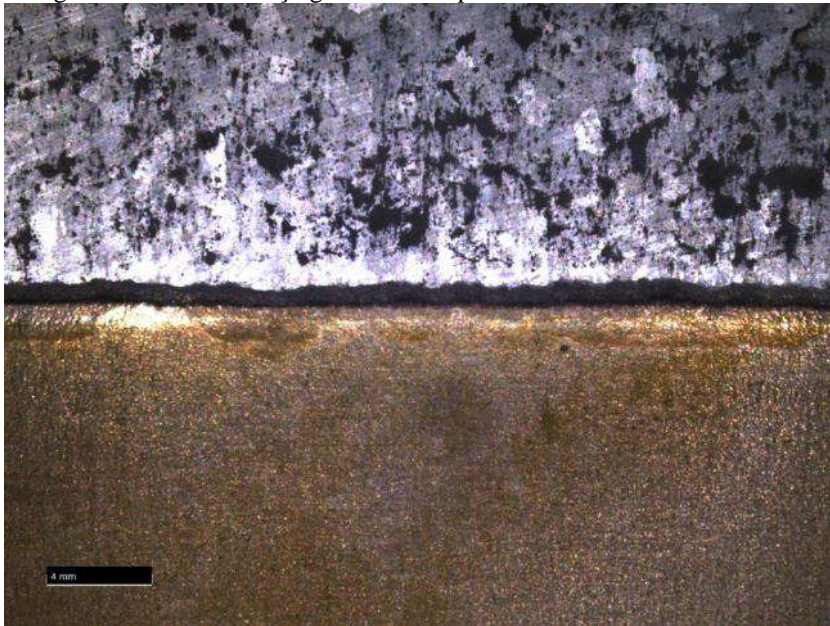


Figura 24 - Sucata de Aço galvanizado antes da imersão em hidróxido de sódio

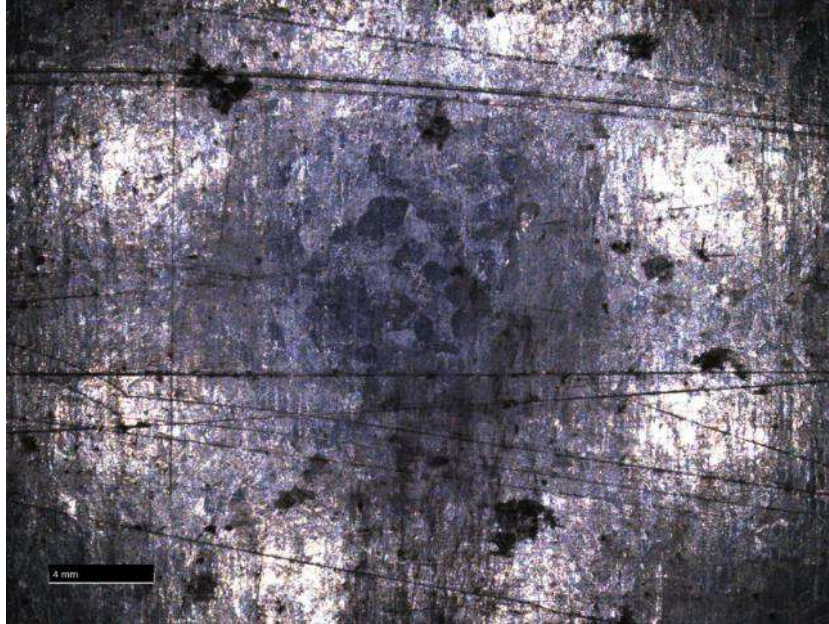
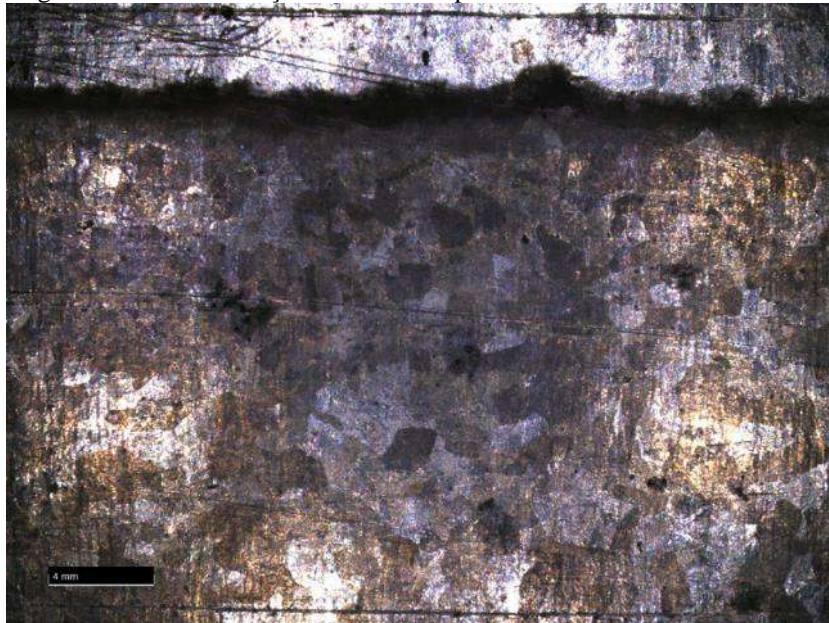
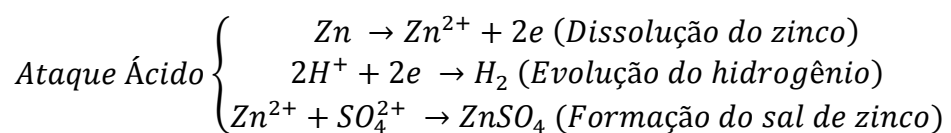
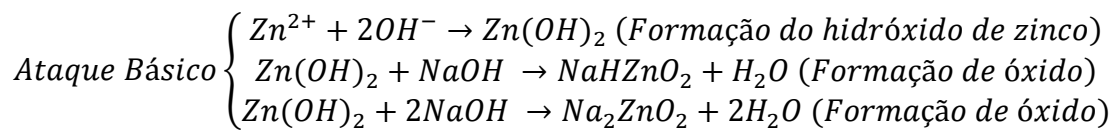


Figura 25 - Sucata de Aço Galvanizado após imersão em hidróxido de sódio



Durante a lixiviação ácida, houve grande produção de bolhas, que aderiam ao catodo. De acordo com a literatura, o ataque do zinco utilizando solução de ácido sulfúrico irá produzir sulfato de zinco ($ZnSO_4$) com formação de hidrogênio, enquanto que o ataque básico com hidróxido de sódio produz óxidos de zinco e sódio ($NaHZnO_2$ e Na_2ZnO_2) pela reação entre hidróxido de sódio e hidróxido de zinco. (POURBAIX, 1974; IJOMAH, 2003) As reações que ocorrem durante o processo são:

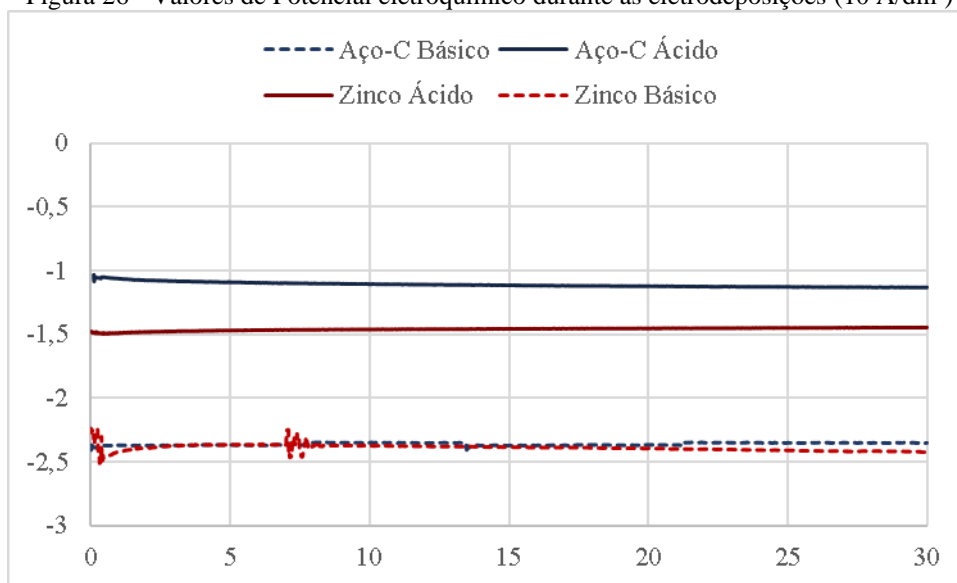




5.2 Eletrodeposição do zinco

O gráfico contendo valores de potencial eletroquímico utilizando densidade de corrente 10 A/dm² encontra-se na Figura 26. As linhas azuis correspondem aos valores obtidos durante a eletrodeposição em aço-carbono, enquanto que as linhas vermelhas correspondem as eletrodeposições em fio de zinco. Os valores obtidos com os eletrólitos ácidos estão representados por linhas contínuas e os eletrólitos básicos por linhas pontilhadas.

Figura 26 - Valores de Potencial eletroquímico durante as eletrodeposições (10 A/dm²)



Os valores de potencial obtidos foram obtidos em relação ao eletrodo de calomelano saturado, que corresponde a potencial de +0,244V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Para relacionar os valores de potencial com o diagrama de Pourbaix (Figura 27), os valores de potencial médio foram corrigidos para representar valores relativos ao eletrodo padrão de hidrogênio, conforme a Tabela 4.

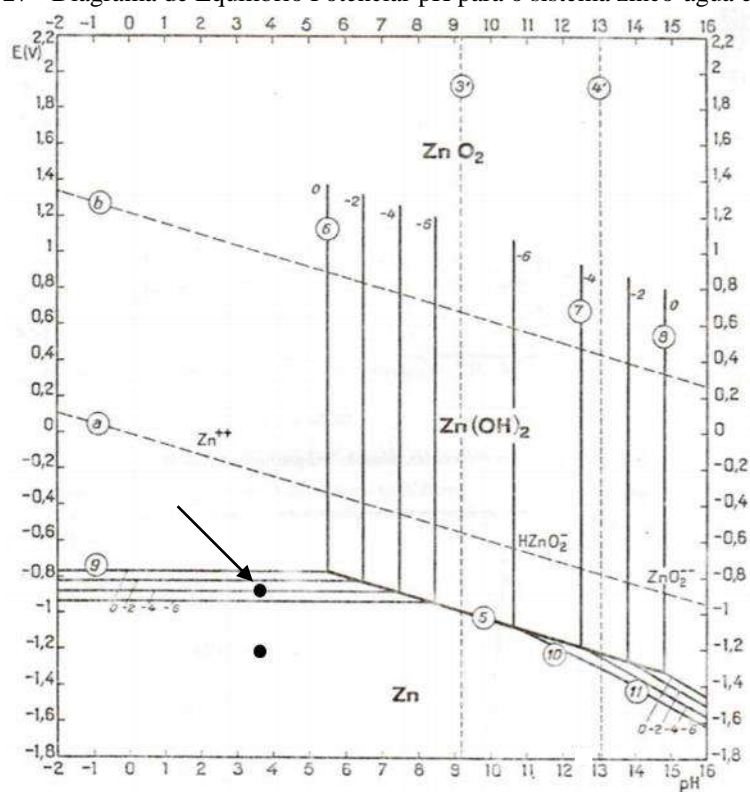
Tabela 4 - Valores de Potencial para a etapa de eletrodeposição utilizando 10 A/dm².

Tipo	$E_{Hg/Hg_2Cl_2(sat)}$ (V)	E_{EPH} (V)
Aço-C Ácido	-1,11	-0,87
Aço-C Básico	-2,36	-2,12
Zinco Ácido	-1,46	-1,22
Zinco Básico	-2,39	-2,15

Fonte: Elaboração Própria

A partir dos valores de pH das soluções e potencial eletroquímico, utilizou-se o diagrama de Pourbaix do sistema Zn-H₂O para verificar a espécie química do depósito formado. Como os valores de potencial nas soluções básicas foram inferiores a -1,8 V, os pontos referentes a essas eletrodeposições não aparecem no gráfico.

Figura 27 - Diagrama de Equilíbrio Potencial-pH para o sistema zinco-água em 25°C



Fonte: POURBAIX, 1974

De acordo com o Diagrama, percebe-se que todos pontos correspondentes aos valores de Potencial-pH obtidos se encontram dentro da região de imunidade, que corresponde a região de deposição do zinco. Sendo assim, conclui-se que os depósitos brancos que aparecem nos substratos metálicos após as etapas de eletrodeposição são zinco metálico.

As eletrodeposições em fio de zinco foram realizadas com o propósito de verificar a eficiência dos banhos de zinco. O ganho de massa dos catodos de zinco e o aspecto visual indicaram que os banhos poderiam ser utilizados como eletrólitos para eletrodeposição de zinco.

Houve ganho de massa após todos os processos de eletrodeposição, conforme Tabela 5. O aumento de massa é um indicativo do sucesso da eletrodeposição, entretanto pode apresentar erros ocasionados por deposição de outras espécies, além do zinco metálico.

Tabela 5 - Ganho de massa dos catodos após processo de eletrodeposição

Substrato Metálico	Eletrólito	Densidade de corrente (A/dm ²)	Massa do catodo (g)		Δm (%)
			Antes	Depois	
Aço-Carbono	Lixiviado ácido	10	11,828	11,835	0,06%
		5	11,610	11,765	1,34%
	Lixiviado básico	10	11,537	11,542	0,04%
		5	11,597	11,603	0,05%
Zinco	Lixiviado ácido	10	10,448	10,694	2,35%
	Lixiviado básico	10	10,405	10,417	0,12%

As massas de deposição foram relativamente maiores quando utilizados banhos ácidos em comparação aos banhos alcalinos, porém, as soluções produzidas a partir do hidróxido de sódio apresentaram maior uniformidade de revestimento, pois, durante o processo de eletrodeposição ácida, ocorreu formação de bolhas decorrente da produção de H₂. As bolhas aderiram ao substrato metálico, dificultando a deposição do revestimento e diminuindo a sua aderência. Sendo assim, é possível perceber que a uniformidade do revestimento é prejudicada com a eletrodeposição utilizando banhos ácidos. (POURBAIX, 1974) As densidades de corrente maiores também apresentaram produção de hidrogênio mais acentuada, dificultando a deposição do zinco e apresentando uma menor taxa de deposição quando comparada a densidade de corrente menor.

As microscopias dos substratos metálicos antes e após as eletrodeposições se encontram nas figuras a seguir. É possível perceber o aparecimento de depósitos

acinzentados em todos os substratos. A presença de impurezas em solução dificulta a eletrodeposição e influencia na uniformidade e morfologia da deposição. (DUNDÁLEK et al, 2017; SOROUR et al, 2017)

Figura 28 - Fio de zinco antes da Eletrodeposição. (A) eletrodeposição com solução ácida; (B) eletrodeposição com solução básica;

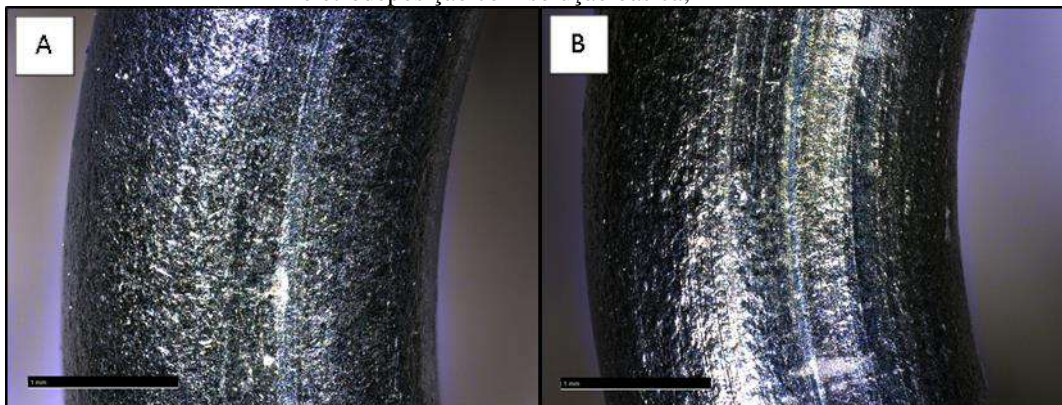
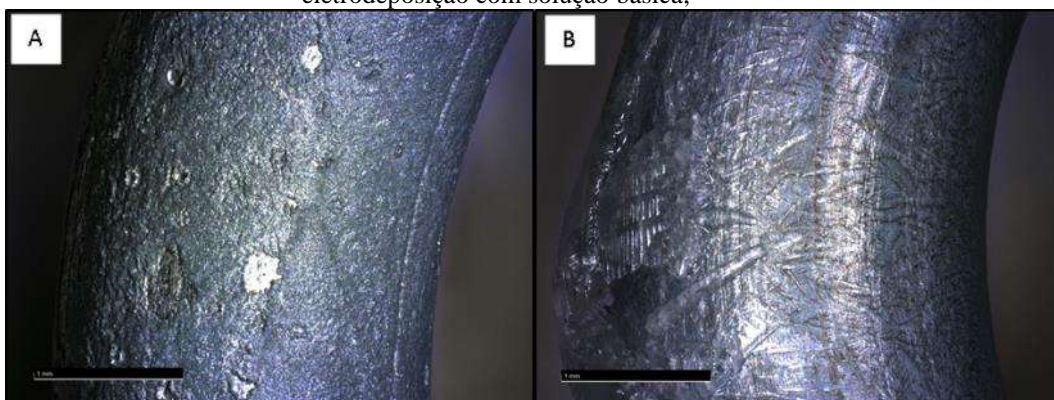


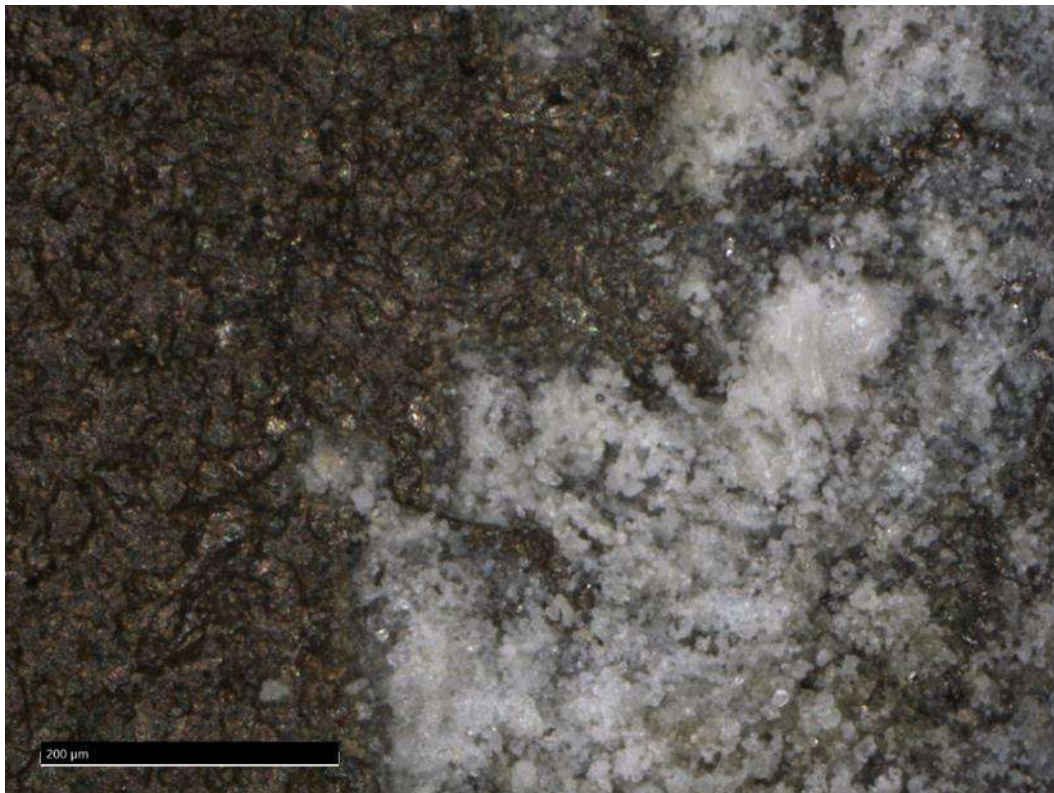
Figura 29 - Fio de zinco após Eletrodeposição com 10 A/dm². (A) eletrodeposição com solução ácida; (B) eletrodeposição com solução básica;



A microscopia dos fios de zinco confirmou aparecimento de depósitos na superfície dos catodos. Também foi possível verificar a presença de diferentes morfologias de deposição, conforme visto na Figura 29.A, que apresenta superfície com não uniforme e com falhas, enquanto na Figura 29.B um revestimento mais fino e uniforme, com estruturas dendríticas e mais brilhoso, pode ser observada.

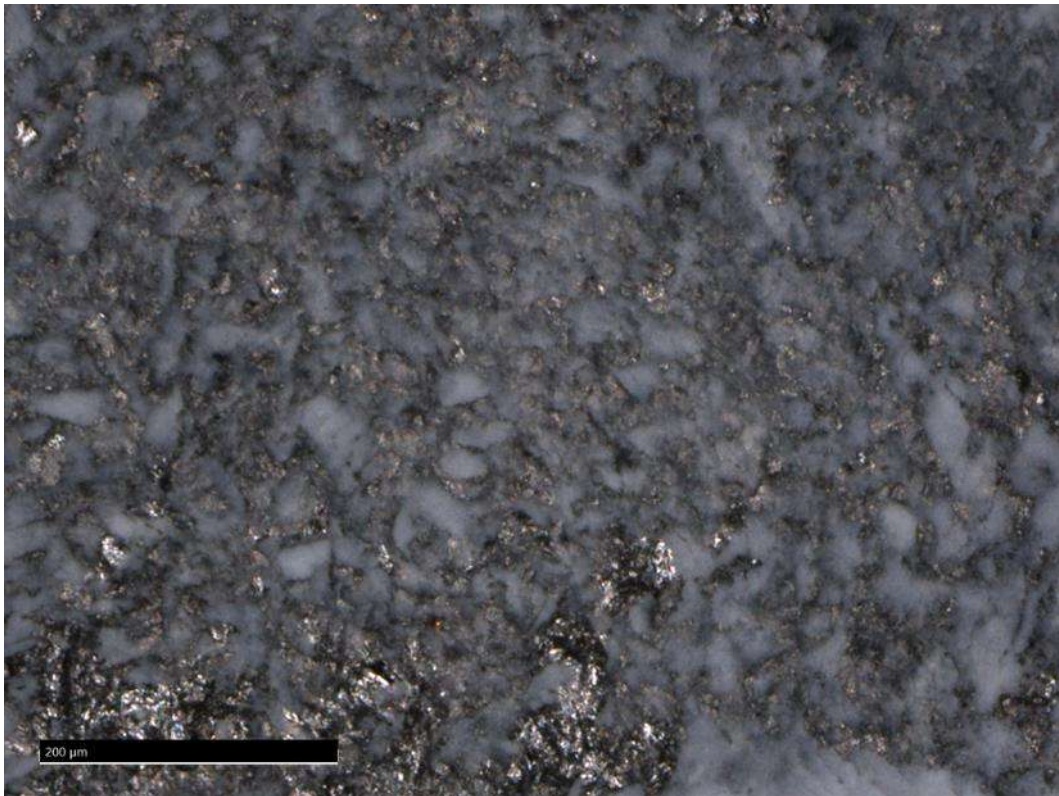
As microscopias ópticas dos aços-carbonos eletrodepositados, apresentadas nas Figura 30 a Figura 33, tiveram como objetivo verificar a dependência da deposição com o potencial aplicado. O Anexo I contém as microscopias dos aços eletrodepositados em maior aumento.

Figura 30 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 10 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

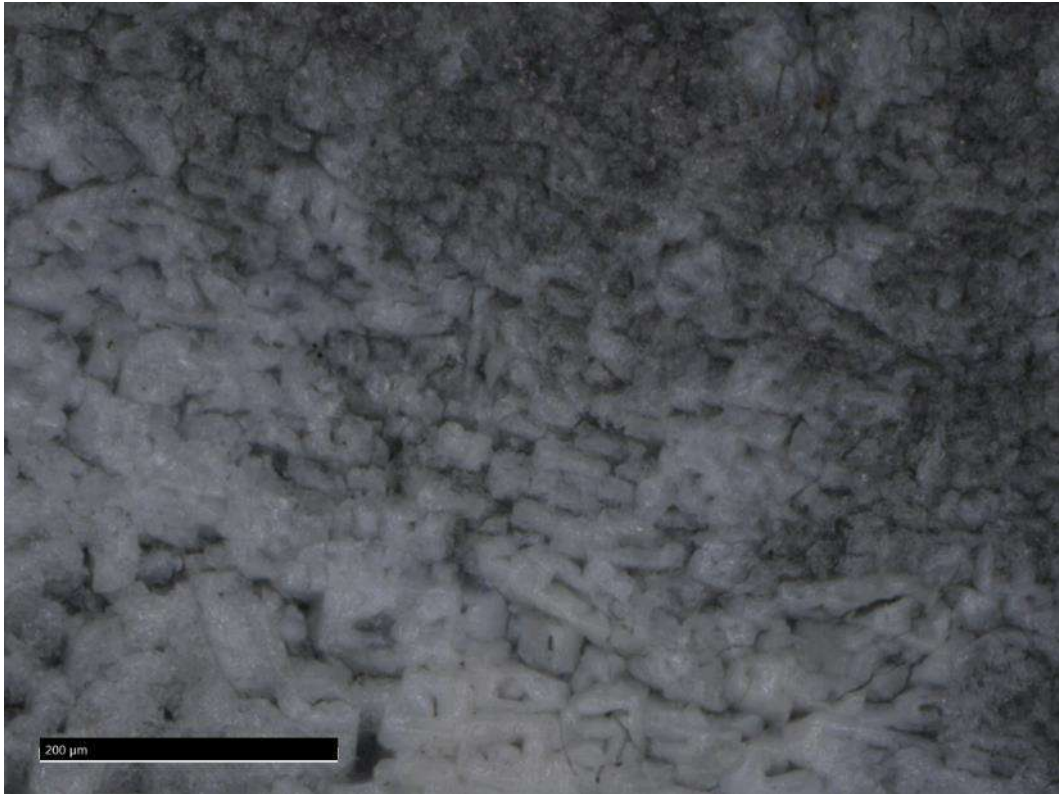
Figura 31 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 10 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

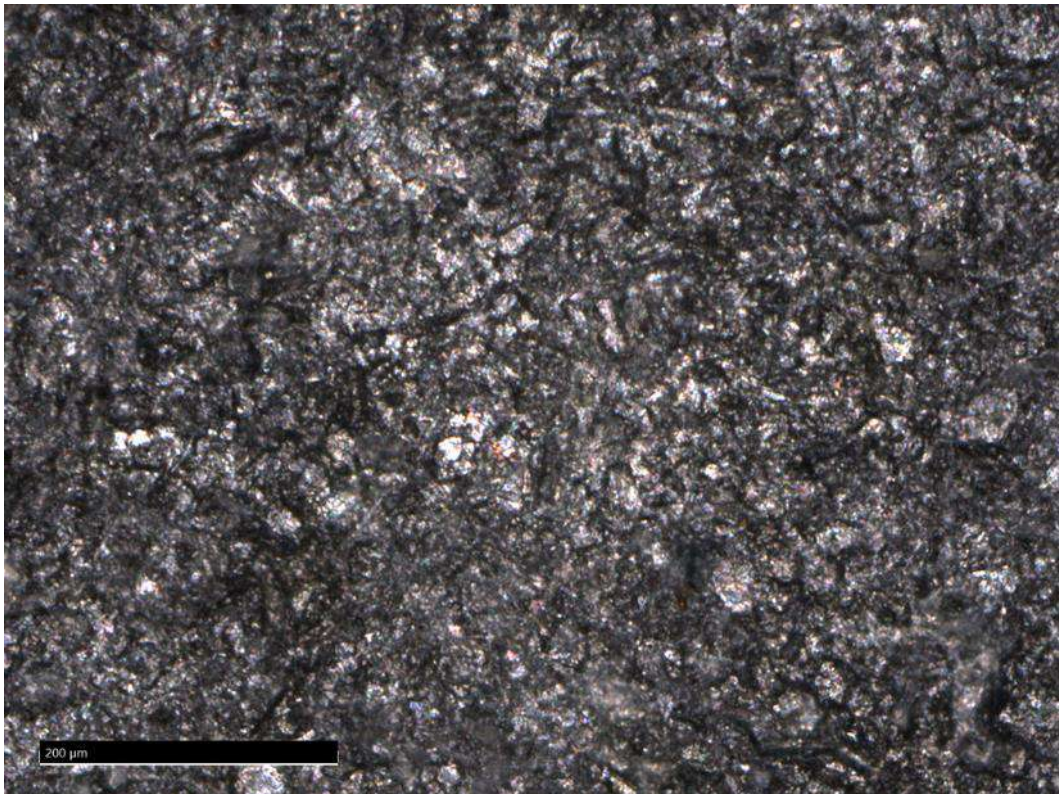
Comparando os processos em densidade de corrente 10 A/dm², a Figura 30 demonstra a presença de cristais pequenos, com uma grande região não recoberta. A grande produção de hidrogênio impediu o recobrimento completo do substrato metálico. Já a deposição a partir do lixiviado básico, apresentou uma deposição mais amorfa, porém com maior uniformidade.

Figura 32 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 5 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

Figura 33 - Microscopia óptica do aço-carbono eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 5 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

A diminuição da densidade de corrente diminuiu a produção de hidrogênio, tornando a deposição a partir do lixiviado ácido mais uniforme. A aplicação de uma corrente menor resultou no aumento dos cristais de zinco formados, como visto na Figura 32.

A Figura 33 não apresentou um depósito cinza opaco, porém apresentou o mesmo ganho de massa da eletrodeposição a partir de solução básica com 10 A/dm². A camada de zinco depositada pode ter sido muito fina para ser percebida ou a menor densidade de corrente pode ter permitido a formação de cristais mais brilhantes.

5.3 Titulação com EDTA

A padronização do EDTA resultou em concentração de EDTA igual a 0,0010 M. A partir deste valor, as concentrações de zinco em solução encontram-se na Tabela 6. As concentrações foram calculadas a partir da equação:

$$[Zn^{2+}] = \frac{M_{EDTA} \times V_{EDTA}}{V_{Amostra}} \times f_d \times MM_{Zn}$$

Onde,

[Zn²⁺]: Concentração de zinco em solução. (g/L)

M_{EDTA}: Molaridade do EDTA. (mol/L)

V_{EDTA}: Volume de titulante utilizado. (mL)

V_{Amostra}: Volume da amostra que está sendo titulada. (mL)

F_d: Fator de diluição da amostra.

MM_{Zn}: Massa molar do zinco

Tabela 6 - Concentrações de zinco em solução pela Titulação com EDTA

Amostra	[Zn ²⁺] (g/L)
---------	---------------------------

A0	6,691
AA	5,327
AZ	4,138
B0	0,077
BA	0,094
BZ	0,088

Com a adição da solução tampão de amônio às soluções ácidas houve o aparecimento de precipitado amarelo, conforme Figura 34. O precipitado dificultou a visualização do ponto de viragem, se tornando uma fonte de erro e diminuindo a confiabilidade dos valores obtidos.

As concentrações de zinco nas soluções BA e BZ apresentaram valores maiores do que na B0. Como o aspecto visual do catodo e o ganho de massa indicavam a deposição de zinco metálico nos catodos, provavelmente os resultados da titulação das soluções básicas indicam a presença de algum contaminante. Desta forma foi necessário a utilização de outra técnica para determinar a concentração de zinco em solução.

Figura 34 - Soluções ácidas após adição de tampão de amônio.



Fonte: Próprio autor

5.4 Absorção Atômica

Os resultados apresentados a seguir referem-se a ensaios realizados pelo grupo de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados da UFRJ/Campus Macaé, para onde foram enviadas amostras das soluções.

A curva de calibração realizada para calcular as concentrações de Zn^{2+} em solução encontra-se no Anexo II. As concentrações foram calculadas através da equação da reta abaixo, produzida a partir das curvas de calibração.

$$y = 0,4878x + 1,9247$$

Vale ressaltar que como as amostras apresentavam diferentes concentrações foi necessário utilizar fatores de diluição diferentes para cada solução. As concentrações calculadas para cada solução se encontram na Tabela 7.

Tabela 7 - Concentrações de zinco em solução através de absorção atômica

Amostra	[Zn ²⁺] (g/L)	Desvio-padrão	
		(g/L)	(%)
A0	1,9683	0,0100	0,5
AA	0,2798	0,0052	1,8
AZ	0,6977	0,0179	2,6
B0	0,0204	0,0001	0,6
BA	0,0205	0,0002	1,1
BZ	0,0131	0,0001	0,9

Os valores obtidos com a absorção atômica indicam que há deposição do zinco, pois sua concentração em solução diminuiu em relação às soluções iniciais (A0 e B0). Os valores de zinco no lixiviado básico, antes e depois da eletrodeposição em aço-carbono, são equivalentes.

A quantidade de zinco obtida com o ataque ácido é consideravelmente maior do que com o básico. Este resultado corrobora valores de potencial obtidos durante a etapa de lixiviação. Como a solução de ácido sulfúrico foi mais eficiente em dissolver a camada de galvanização das sucatas, visto que as peças alcançaram potenciais comparativos ao potencial do ferro, a concentração de zinco em solução é maior (vide Figura 26).

A análise revelou a presença de Pb^{2+} nas amostras, com exceção da solução AA. Por este motivo, as quantidades de chumbo também foram analisadas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**). Analogamente ao zinco, as concentrações de chumbo foram calculadas a partir da equação da reta escrita abaixo. As curvas de calibração utilizadas encontram-se no Anexo 2.

$$y = 2,4136x + 1,6249$$

A Tabela 8 contém os valores de concentração calculados e seus desvios. Percebe-se que o chumbo estava presente nas soluções iniciais. Há possibilidade de que o chumbo seja decorrente da camada de galvanização da sucata de aço galvanizado, pois as concentrações do composto são maiores nas soluções ácidas, que apresentaram uma taxa de dissolução do zinco maior que as soluções básicas.

Tabela 8 - Concentrações de chumbo em solução através de absorção atômica

Amostra	[Pb ²⁺] (ppm)	Desvio-padrão	
		(ppm)	(%)
A0	38,22	0,21	0,6
AA	-	-	-
AZ	21,57	0,32	1,5
B0	0,18	0,0023	1,3
BA	0,46	0,02	4,3
BZ	0,17	0,01	3,2

A presença do chumbo pode ter prejudicado a uniformidade da deposição do zinco e alterado sua morfologia, pois eletrodeposições com banhos sem cianeto são prejudicadas pela presença de contaminantes (TOMACHUK, COSTA, 2015).

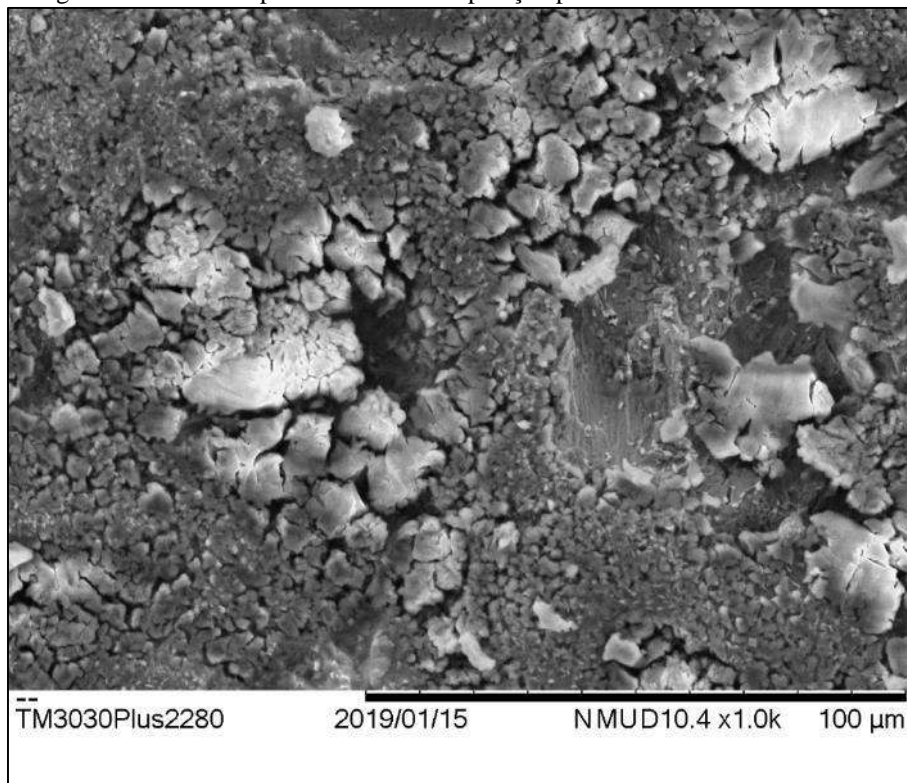
O chumbo também é titulado por EDTA, portanto é um dos motivos da dificuldade de determinar a concentração de Zn^{2+} pela técnica anterior, sendo uma causa provável para a diferença de concentração entre as Tabela 6 e Tabela 7.

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microscopias das deposições após a eletrodeposição utilizando o lixiviado ácido, presentes nas Figura 35 e Figura 36, e lixiviado básico, Figura 37 e Figura 38, foram utilizadas para verificar a morfologia da deposição. De acordo com a literatura, a densidade de corrente tem grande influência na morfologia de deposição, modificando o tipo de cristais. Dependendo da corrente aplicada, a deposição pode assumir estruturas parecidas com musgo (mossy), em camadas (Layer) e dendrítica (OTANI et al., 2016; YUAN et al., 2017; NAYOUR, 1967).

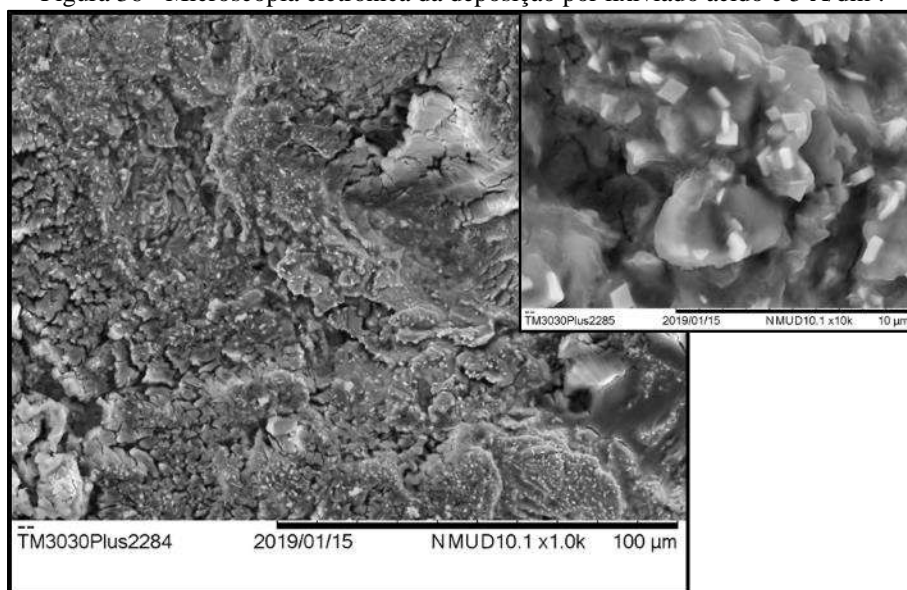
Nos eletrodepositados a partir de lixiviado ácido (Figura 35 e Figura 36) é possível verificar a formação de pequenos cristais, especialmente no eletrodepositados com 5 A/dm², o que pode indicar o início de uma estrutura em camadas (Layers). Além disso, a deposição com densidade de corrente 10 A/dm² apresenta uma não uniformidade característica de deposições dendríticas, podendo ser o início da formação de dendritos na superfície.

Figura 35 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido e 10 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

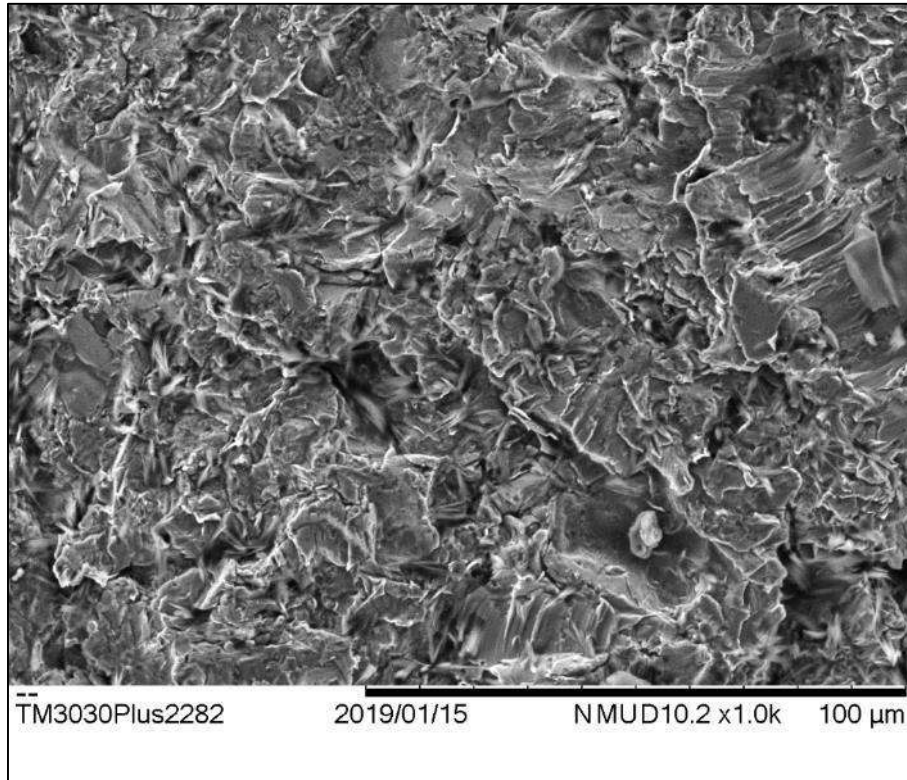
Figura 36 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado ácido e 5 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

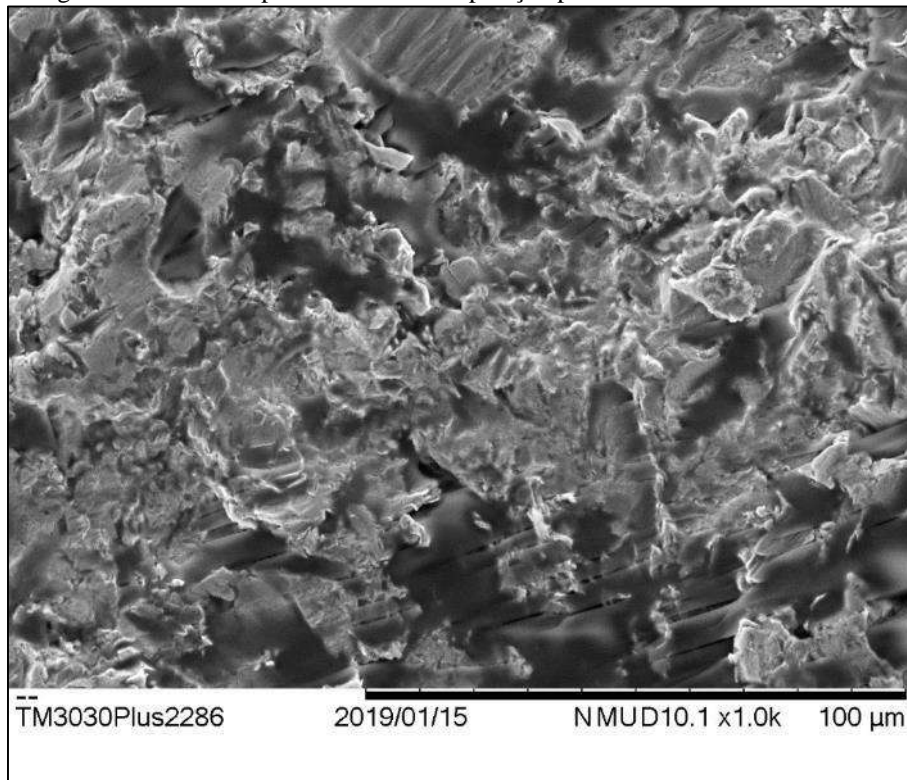
A baixa concentração de zinco na soluções alcalinas produziu uma camada de deposição mais fina e não produziu os pequenos cristais vistos nas figuras anteriores. A deposição apresentou menos falhas e uma uniformidade maior. Os depósitos são relativamente planos quando comparados com os depósitos a partir de lixiviados ácidos.

Figura 37 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado básico e 10 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

Figura 38 - Microscopia eletrônica da deposição por lixiviado básico e 5 A/dm².



Fonte: Próprio Autor

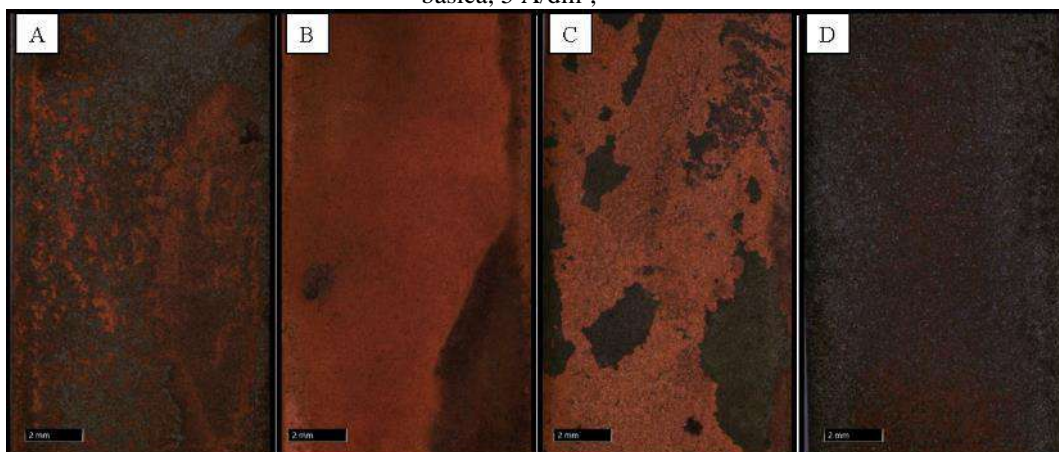
As microscopias eletrônicas não apresentaram resultados conclusivos quanto à morfologia da deposição, pois estas não se assemelharam completamente com as encontradas na literatura. A não uniformidade da superfície dos aços carbonos pode ter dificultado a formação e crescimento dos cristais.

5.6 Uniformidade de Revestimento

A imersão dos corpos de prova de aço-carbono após a eletrodeposição em solução de sulfato de cobre teve o objetivo de verificar a uniformidade do revestimento. Em contato com o aço-carbono, a solução produz um depósito de cobre que não é retirado facilmente. As microscopias presentes na Figura 39 demonstram os aços após a imersão na solução de cobre.

Figura 39 - Microscopia dos corpos de prova de aço-carbono eletrodepositados após imersão em solução de cobre.

(A) Solução ácida, 10 A/dm²; (B) Solução básica, 10 A/dm²; (C) Solução ácida, 5 A/dm²; (D) Solução básica, 5 A/dm²;



Houve formação de depósitos de cobre em todos os corpos de prova de aço. O tratamento da superfície é um fator importante na uniformidade do depósito. Como os aços utilizados apresentavam uma superfície não uniforme, a deposição foi prejudicada.

Quando o ferro é utilizado como catodo, a pressão do hidrogênio diatômico atinge valores consideráveis. Este efeito faz com que o metal fique supersaturado com hidrogênio que, se formado abaixo do depósito, pode causar falhas e diminuir a aderência do revestimento (POURBAIX, 1974). Como a formação de hidrogênio nas eletrodeposições em meio ácido acontece de forma rápida e imediata, o zinco não consegue ser depositado antes da evolução do hidrogênio no catodo. Desta forma, nas

Figura 39.A e Figura 39.C verifica-se a presença de grandes regiões com depósitos de cobre onde a presença de bolhas impediu a deposição de zinco.

O aço eletrodepositado com eletrólito básico e densidade de corrente 5 A/dm^2 apresentou o melhor desempenho em relação ao teste de uniformidade, pois apresentou a menor quantidade de depósito de cobre. De acordo com a literatura, camadas de galvanização aplicadas por eletrodeposição apresentam boas uniformidades de depósito (TOMACHUK, COSTA, 2015).

6 CONCLUSÕES

O estudo demonstrou que é possível recuperar o zinco presente em camadas de galvanização de sucatas de aço através de ataques ácidos e básicos. Quando comparados, o ataque ácido apresentou uma taxa de corrosão muito mais elevada do que o ataque básico, sendo mais eficiente na retirada da camada de galvanização. Os valores de pH e potencial indicaram que os depósitos provenientes do processo são zinco metálico.

As deposições derivadas dos lixiviados básicos apresentaram maior uniformidade, com menor produção de hidrogênio. Entretanto, os lixiviados ácidos produziram camadas mais espessas de revestimento com cristais mais definidos. Percebe-se que a densidade de corrente é um dos principais fatores na formação e crescimento dos cristais. A densidade de corrente de 5 A/dm² produziu revestimentos mais uniformes, aumentando o tamanho dos cristais na eletrodeposição a partir da solução ácida.

A quantificação do zinco confirmou a passagem do zinco em solução para o catodo. Entretanto, a titulação com EDTA não foi eficiente na determinação da quantidade de Zn²⁺. A absorção atômica revelou a presença de chumbo na camada de galvanização das sucatas, o que pode ser decorrente da célula eletrolítica usada na produção do aço galvanizado usado nesse trabalho.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar os produtos de deposição através de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raio-x (XPS) com o intuito de confirmar se o zinco foi depositado com zinco metálico e não como um óxido de zinco.

Realizar a eletrodeposição utilizando substratos metálicos lixados e polidos até se obter uma superfície uniforme.

Fazer um planejamento experimental para investigar fatores que influenciam na deposição como temperatura do banho, densidade de corrente e presença de agitação para otimização do processo.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT NBR 7400 – Galvanização de produtos de aço ou ferro fundido por imersão a quente – Verificação da uniformidade do revestimento – Método de ensaio. Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2011.

AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION (AGA). **Hot-Dip Galvanized Steel vs. Zinc-Rich Paint.** [S. l.], 2017. Disponível em: https://galvanizeit.org/uploads/publications/Galvanized_Steel_vs_Zinc_Rich_Paint.pdf. Acesso em: 28 dez. 2018. às 17:57.

ARAÚJO, A.; SILVA SOBRINHO, Paulo; PANOSSIAN, Zehbourn. Estruturas zincadas por imersão a quente em concreto armado. **Corrosão e Proteção**, v.12, n.55, p. 18-24, fev./mar., 2015

BANIK, S. J.; AKOLKAR, R. Suppressing Dendritic Growth during Alkaline Zinc Electrodeposition using Polyethylenimine Additive. **Electrochimica Acta**, v. 179, p. 475–481, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.12.100>>.

CEDRIM F.A.; ALMEIDA V.L.S; SOUZA C.A.C.; JESUS M.D.; RIBEIRO, D.V. Efeito da eletrodeposição de zinco e da liga zinco-níquel na corrosibilidade das armaduras de concreto armado. **Ibracon de Estruturas e Materiais**, v.9, n. 4, p. 595 – 616, 2016.

DIPLAN (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Informe Mineral**. Jan-Jun de 2017. Disponível em http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/informe-mineral/publicacoes-nacionais/informe_mineral_1_2017. Acesso em 28/12/18 às 12h

DUNDÁLEK, J. *et al.* Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions: Role of hydrogen evolution reaction. **Journal of Power Sources**, v. 372, n. August, p. 221–226, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.077>>.

DURAN III, B. A. Electro galvanizing Production Process. *In*: AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION (AGA). **Zinc Coatings Publication**. [S. l.], 1 set. 2010. Disponível em: <https://galvanizeit.org/knowledgebase/article/electro galvanizing-production-process>. Acesso em: 29 dez. 2018.

EUROPEAN STEEL ASSOCIATION (EUROFER). **Steel Recycling**: Scrap is a valuable raw material. [S. l.], 20---. Disponível em: <http://www.eurofer.org/Sustainable%20Steel/Steel%20Recycling.fhtml>. Acesso em: 30 dez. 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: GEN, 2011.

GOES, R. Instituto de Metais Não ferrosos (ICZ). Galvanização por imersão a quente. Grips editora. **Siderurgia Brasil**. n.103, Jun. 2014. Disponível em <<http://www.icz.org.br/biblioteca-digital.php?codProdCategoria=1#titulo-120>>. Acesso em 30 dez 2018 às 12h

GROGAN, J.; MARTINS, M.; ANDERSON, Corby. Dezincing of Galvanized Steel By Sulfuric Acid Leaching. **The Minerals, Metals & Materials Series**, n. August, 2018. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/324015022_De zincing_of_Galvanized_Steel_By_Sulfuric_Acid_Leaching>.

HANSON, L. Coating Characteristics of Electro galvanizing. *In*: AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION (AGA). **Zinc Coatings Publication**. [S. l.], 1 dez. 2010.

Disponível em: <https://galvanizeit.org/knowledgebase/article/coating-characteristics-of-electrogalvanizing>. Acesso em: 29 dez. 2018.

IJOMAH, M. N.C.; IJOMAH, A. I. Chemical recycling of galvanized steel scrap. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 10, n. 2, p. 159–165, 2003. Disponível em: <<http://nopr.niscair.res.in/handle/123456789/22713>>.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO (IBRAM). Uma Visão Comentada sobre Minerais Estratégicos e Terras Raras. 2015. Disponível em: <<http://portaldamineracao.com.br/ibram/wp-content/uploads/2017/05/00005345.pdf>>. Acesso em 31 dez 2018 às 8h

INSTITUTO DE METAIS NÃO-FERROSOS (ICZ). Nascidos para proteger e brilhar. **Corrosão e Proteção**. 2015. Disponível em <<http://www.icz.org.br/noticias-detalhes.php?cod=4920>>. Acesso em 30 dez 2018 às 12h

INSTITUTO DE METAIS NÃO-FERROSOS (ICZ). O zinco e o meio ambiente. [S. l.]. Disponível em: <http://www.icz.org.br/zinco-meio-ambiente.php>. Acesso 29 dez 2018 às 16:09h

LI, Y. *et al.* Study on separating of zinc and iron from zinc leaching residues by roasting with ammonium sulphate. **Hydrometallurgy**, v. 158, p. 42–48, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.004>>.

LIMA, M. M. C.; SOLIMANI, L. C. S.; QUINTELA, M. A. Remoção de zinco de sucata de aço galvanizado para viabilizar a reciclagem da lama fina de aciaria LD. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 10, p. 112–119, 2013.

NAYBOUR, R. D. Morphologies of zinc electrodeposited from zinc-saturated aqueous alkaline solution. **Electrochimica Acta**, Northern Ireland, n. 13, p. 763-769, 28 jul. 1967.

NUNES, F. G.; BENDINELLI, E. V.; ORDINE, A. P. Avaliação do comportamento anticorrosivo do aço galvanizado por imersão a quente em diferentes atmosferas. *In*: INTERCORR 2018, 2018, São Paulo. **Anais [...]**. [S. l.]: ABRACO, 2018. Disponível em: <http://www.abraco.org.br/intercorr2018/anais/trabalhos.php>. Acesso em: 30 dez. 2018.

OTANI, T. *et al.* Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from an alkaline zincate solution. **Electrochimica Acta**, [S. l.], n. 206, p. 366-373, 25 abr. 2016.

PANNONI F.D. Princípios da Galvanização a Fogo. GEDAU Açominas SA. Researchgate, abril de 2015. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/266345339>> 27/12/2018 as 21:10h

PANOSSIAN, Z. Principais tipos de banhos para eletrodeposição de zinco – Revisão bibliográfica. **Tratamento de Superfície**, São Paulo, v. 20, n. 97, p.32-40, set./out. 1999.

POURBAIX, M. **Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions**. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974.

SANTOS F. R.; PANOSSIA Z. Estudo comparativo da Conformabilidade e da Resistência à Corrosão de Eletrodepósitos de Zinco Obtidos em Banho de Cloreto com Aditivos e em Banho de Sulfato/cloreto sem Aditivos. Parte 1: Caracterização dos Revestimento. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, São Paulo, v. 15, n. 2, p. 129-136, abr./jun. 2018

SANTOS, J.F. Perfil do Zinco. **Ministério de Minas e Energia (MME)**, [S. l.], n. 65, 33 p., ago. 2009. Disponível em < <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes/informativo-estatistico-do-setor-metalurgico>>. Acesso em 27 dez 2018 as 20:00 h

SOBRAL L. G. S.; OLIVEIRA D.M.; LIMA A.M.G. Recuperação do zinco em sucata de aço galvanizado. CETEM: Centro de Tecnologia Ambiental. Série Tecnologia Ambiental, 2018. Disponível em <http://www.cetem.gov.br/images/congressos/2017/CAC0023-00-17.pdf>. Acesso em 27 dez 2018 as 20:00 h

SOROUR, N. *et al.* A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). **Hydrometallurgy**, [S. l.], n. 171, p. 320-332, 4 jun. 2017.

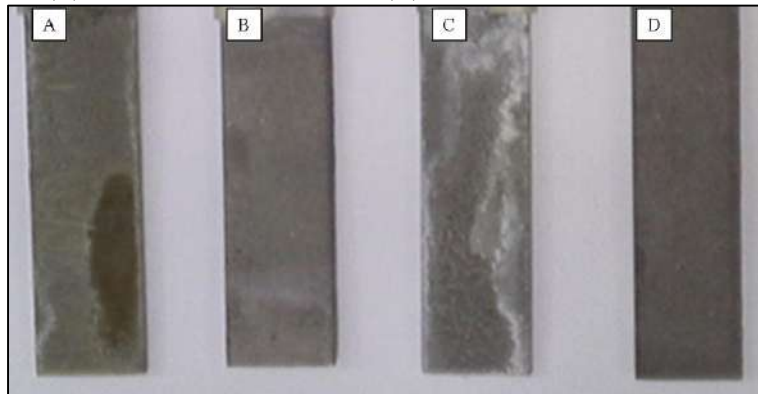
TOMACHUK, C. R.; COSTA, I. Revestimento de zinco sobre aços e suas aplicações. **Corrosão e Proteção**, [S. l.], n. 59, p. 26-32, 1 dez. 2015.

VIKLUND-WHITE, C. The Use of LCA for the Environmental Evaluation of the Recycling of Galvanised Steel. **ISIJ International**, v. 40, n. 3, p. 292–299, 2000. Disponível em: <<http://joi.jlc.jst.go.jp/JST.Journalarchive/isiinternational1989/40.292?from=CrossRef>>. Acesso em 27 dez 2018 as 20:00 h

YUANG, L. *et al.* Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, China, n. 27, p. 1656-1664, 23 fev. 2017.

Anexo I. Microscopia Óptica dos Corpos de Prova de Aço Eletrodepositados

Figura 40 – Panorâmica dos corpos de prova de aço após eletrodeposição utilizando:
(A) Lixiviado ácido e 10 A/dm²; (B) Lixiviado básico e 10 A/dm²;
(C) Lixiviado ácido e 5 A/dm²; (D) Lixiviado básico e 5 A/dm².



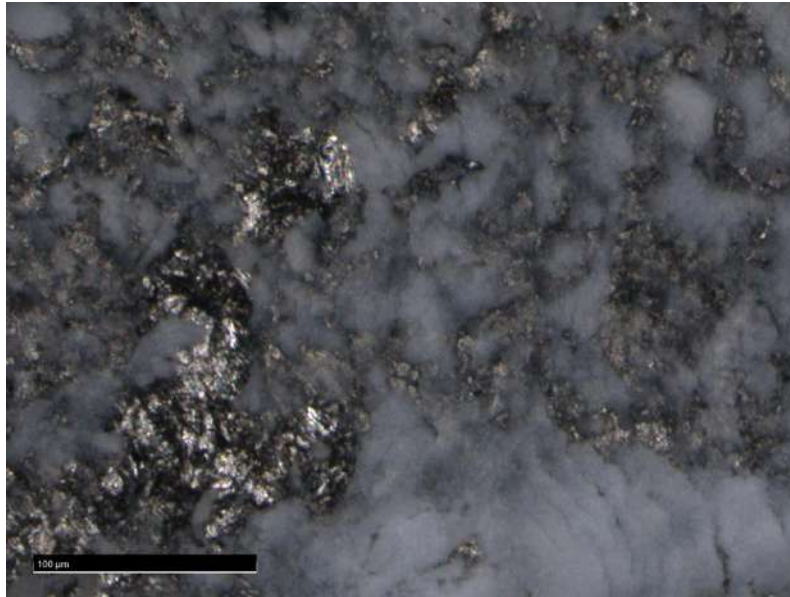
Fonte: Próprio Autor

Figura 41 – Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 10 A/dm² com aumento de 1000x.



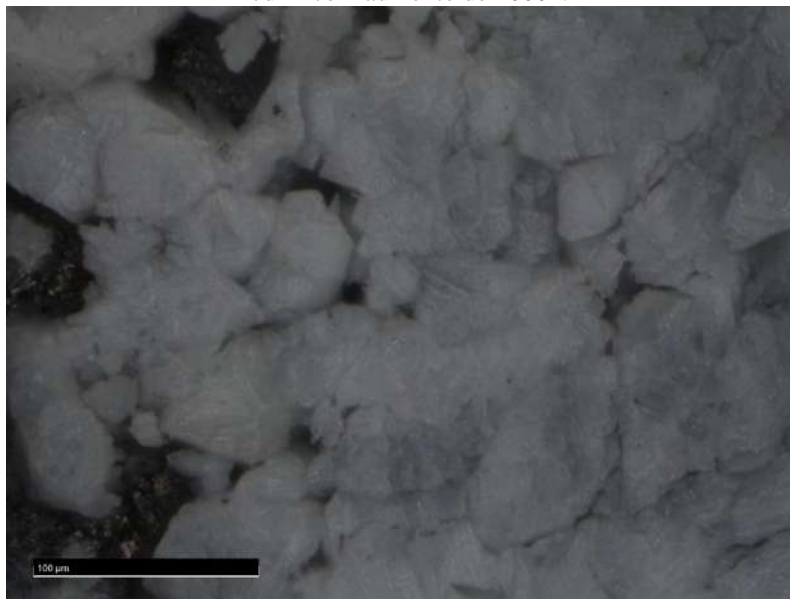
Fonte: Próprio Autor

Figura 42 - Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução básica e densidade de corrente de 10 A/dm² com aumento de 1000x.



Fonte: Próprio Autor

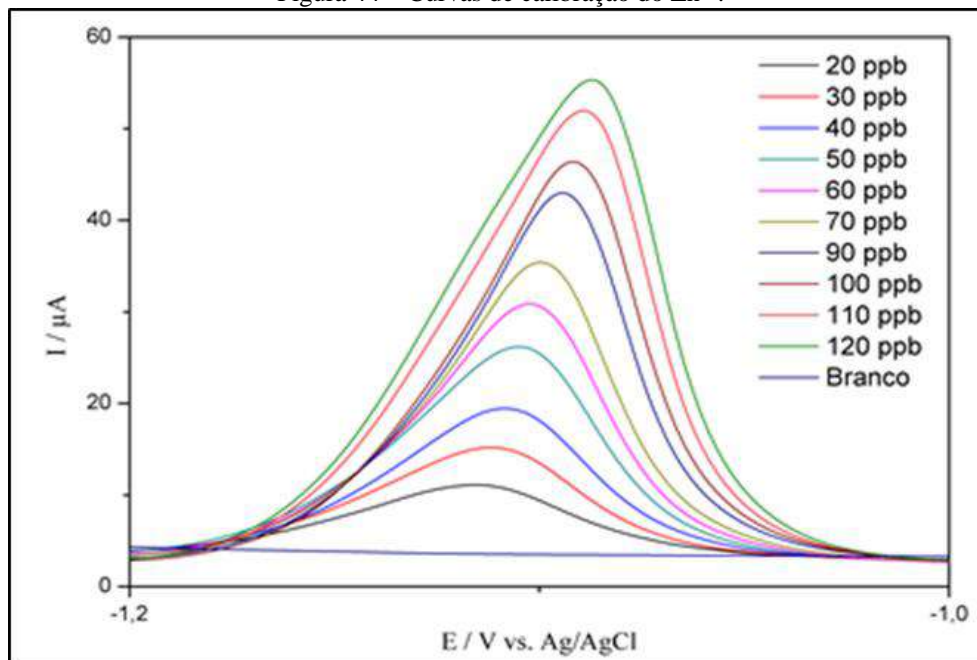
Figura 43 - Microscopia óptica do eletrodepositado a partir de solução ácida e densidade de corrente de 5 A/dm² com aumento de 1000x.



Fonte: Próprio Autor

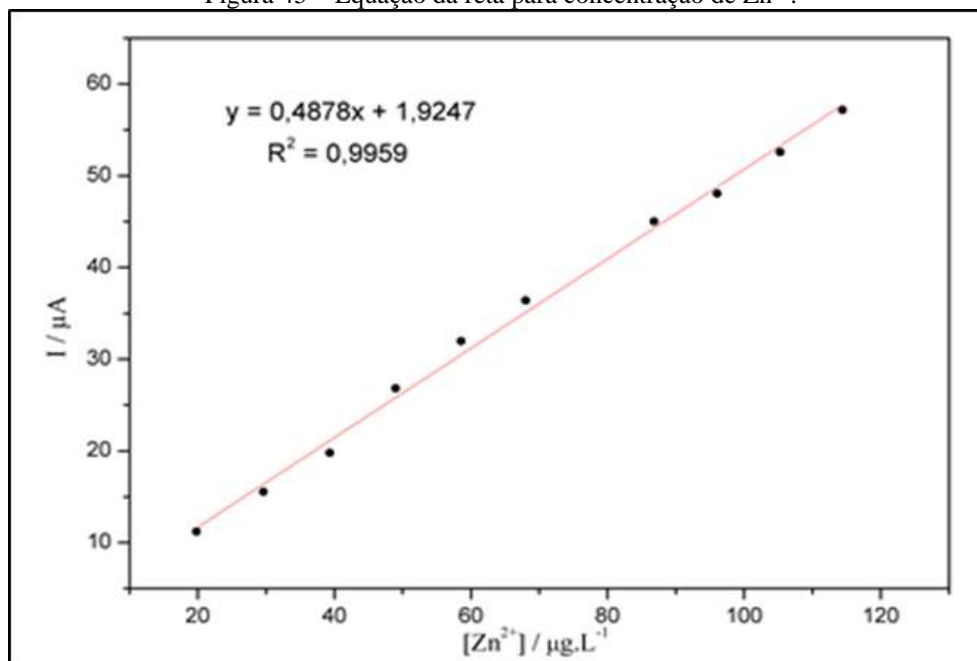
Anexo II. Curvas de Calibração para Absorção Atômica

Figura 44 – Curvas de calibração do Zn^{2+} .



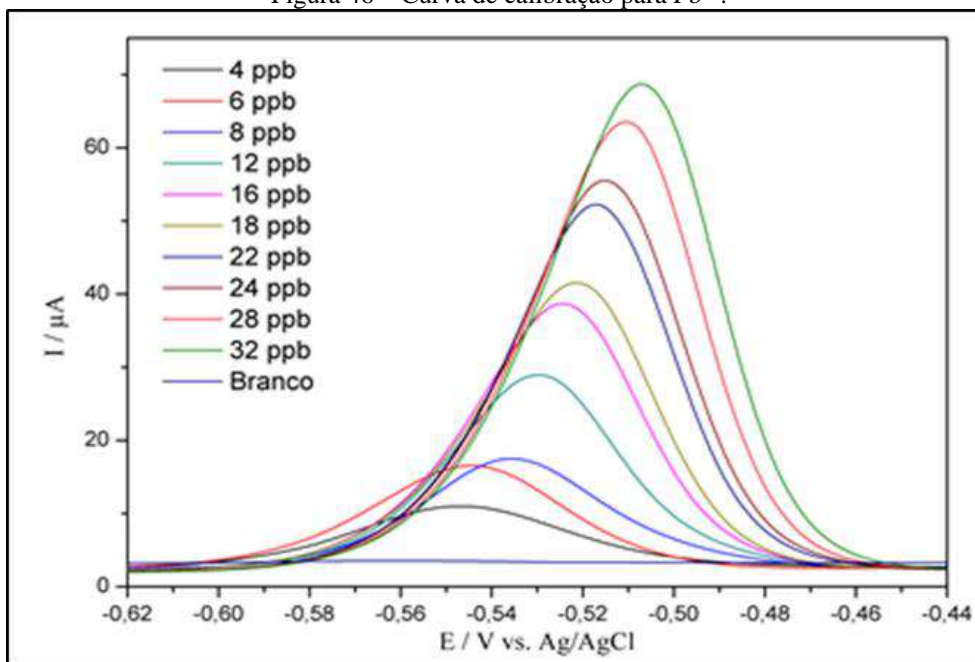
Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 45 – Equação da reta para concentração de Zn^{2+} .



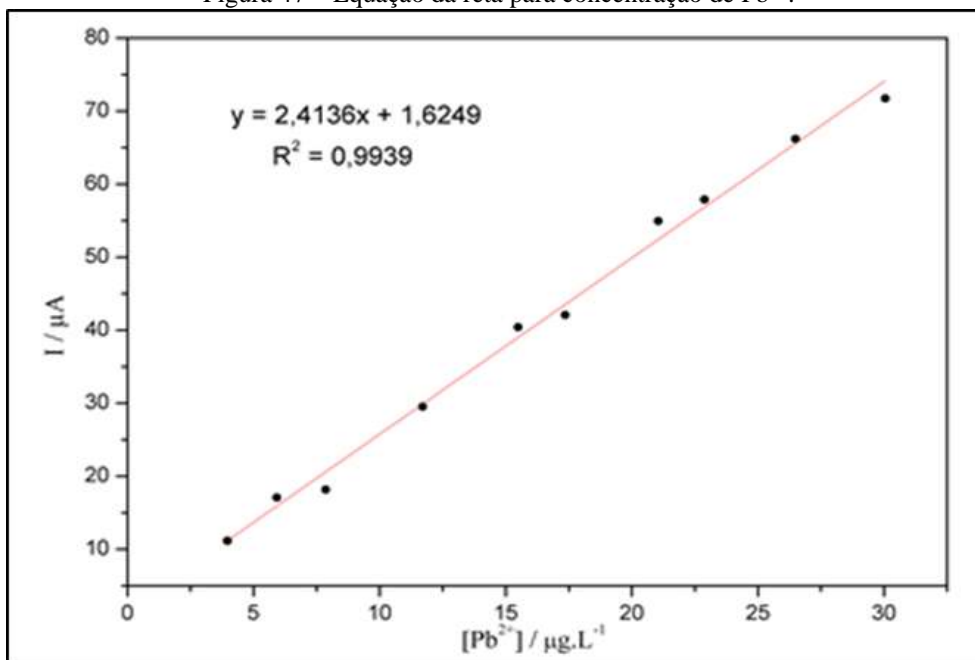
Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 46 – Curva de calibração para Pb²⁺.



Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)

Figura 47 – Equação da reta para concentração de Pb²⁺.



Fonte: Cedido por Laboratório de Bioeletroanalítica e Materiais Avançados (UFRJ/ Macaé)