



1st
INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

IV SEMANA PAULISTA DE P+L
CONFERÊNCIA PAULISTA DE P+L

UTFPR
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

AValiação da Qualidade de Sulfato de Níquel Obtido a Partir de Resíduos da Hidrogenação de Óleos Vegetais

Priscila D. Finato, Luciano F. S. Rossi, Fatima de J. Bassetti e
Pedro R. da C. Neto

*DAQBI - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba,
bassetti@utfpr.edu.br*

INTRODUÇÃO



⌘ O melhoramento de qualquer processo de recuperação de materiais a partir de resíduos industriais é importante, tendo em vista os aspectos de tecnologias de produção limpa.

INTRODUÇÃO



⌘ Dos 3 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 900 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE).

INTRODUÇÃO



- ⌘ Matérias-primas não renováveis e com alto valor comercial são as fontes mais visadas por processos de recuperação e reciclagem de resíduos industriais.
- ⌘ Dentre essas, destaca-se o níquel, metal amplamente utilizado em processos de galvanoplastia, além de ser constituinte de baterias, pilhas, micronutrientes, pigmentos e **catalisadores**.

Processo de hidrogenação



- ⌘ O níquel, na forma de catalisador, é utilizado nos processos de hidrogenação de óleos e gorduras vegetais.
- ⌘ Após saturação, esse catalisador é retido em uma argila clarificante, do grupo das bentonitas e, se constitui em um resíduo industrial perigoso.
- ⌘ Esse resíduo contém em torno 10% de níquel, 40% de bentonita e 50% de óleo.

RESÍDUOS DA HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

$H_2 + \text{ÓLEO VEGETAL} + Ni^0(\text{Catalisador})$

Gordura Hidrogenada + Ni^0

FILTRAÇÃO

RESÍDUO

**Material filtrante
Gordura retida
 Ni^0 (Catalisador)**

**PRODUTO
HIDROGENADO**

Periculosidade do níquel



⌘ O níquel é um constituinte que confere periculosidade ao resíduo (Classe I segundo NBR 10004), ele deve ser destinado de modo adequado.

Toxicologia do níquel



- ⌘ Limite de tolerância: 0,1 mg/m³
- ⌘ Exposição aguda: erupções cutâneas e edema pulmonar
- ⌘ Exposição crônica: alergias, rinite, sinusite e câncer (pulmonar, nasal, renal, de laringe e estômago)

Níquel na galvanoplastia

- ⌘ O sulfato de níquel constitui-se como um sal de níquel importante na galvanoplastia.
- ⌘ O sal apresenta-se nas formas hexa e heptahidratado, sendo ambos perfeitamente confundidos pela semelhança.
- ⌘ É utilizado como uma das camadas base na galvanoplastia do cromo.

Níquel na galvanoplastia

- ⌘ Para que o cromo possa aderir ao ferro, primeiramente é depositado o cobre, em seguida o níquel e por final o cromo.
- ⌘ O níquel é responsável pelo acabamento decorativo brilhante, enquanto o cromo garante resistência a corrosão.
- ⌘ A combinação dos dois garante brilho e resistência às peças metálicas.

Sulfato de Níquel

- ⌘ O sulfato de níquel não deve apresentar outros constituintes em excesso para não interferirem na deposição do níquel metálico.
- ⌘ Manchas escuras, queimas e pitting (bolhas) podem surgir nas peças onde é feita deposição com um banho contendo materiais estranhos.
- ⌘ Os contaminantes mais comuns, e com danos conhecidos à deposição do níquel, são o ferro, zinco, cobre, alumínio, chumbo, cromo (III) e (VI), cádmio, fosfatos, nitratos, silicatos, cálcio e matéria orgânica.

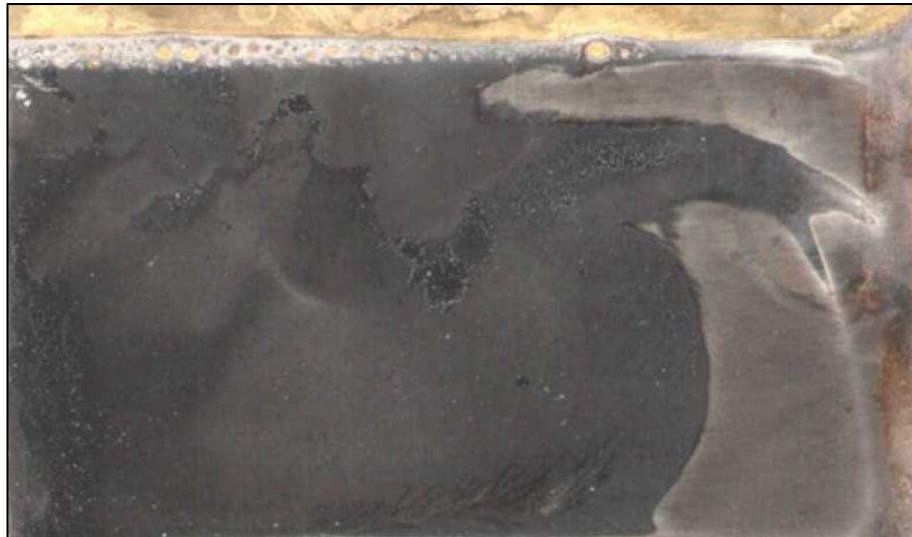
Contaminantes no Sulfato de Níquel

- ⌘ Os contaminantes presentes no sulfato de níquel podem ser retirados por eletrodeposição seletiva, que consiste em aplicar correntes de baixa densidade no eletrólito, de modo que o metal contaminante seja depositado em uma placa, anteriormente ao níquel.

SULFATO DE NÍQUEL

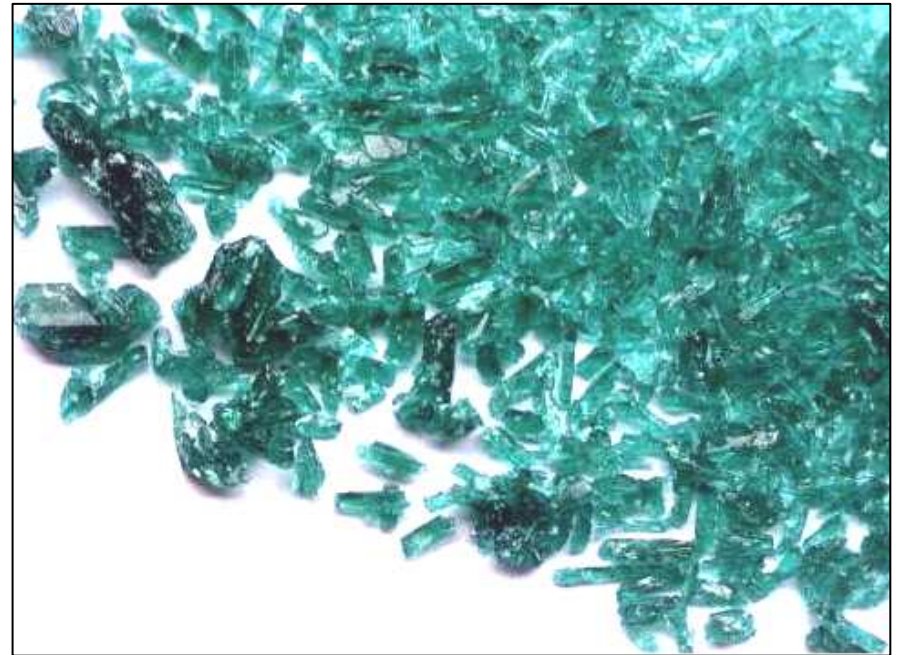
QUALIDADE

- ⌘ NBR 5821: Métodos de ensaio
- ⌘ Célula de Hull - Tanque galvanização em condições extremas
 - ⊠ Cu, Pb, Zn, Cd - manchas escuras;
 - ⊠ Al, Cr(III), Fe, fosfatos e silicatos - rugosidade e queima.;
 - ⊠ HNO_3 e H_3PO_4 - falta de aderência.



OBJETIVO GERAL

Avaliar a qualidade do sulfato de níquel obtido a partir de resíduos da hidrogenação de óleos vegetais e do efluente líquido gerado neste processo.



OBJETIVO ESPECÍFICOS



- ❖ Identificar e quantificar contaminantes presentes no sulfato de níquel obtido na empresa por EAA;
- ❖ Testar metodologias alternativas para purificação do sulfato de níquel com carvão ativado;
- ❖ Avaliar efluente líquido.

MÉTODOS



- ⌘ Análise qualitativa do sulfato de níquel;
- ⌘ Análise quantitativa do sulfato de níquel;
- ⌘ Purificação do sulfato de níquel;
- ⌘ Análise do efluente líquido.

MÉTODOS

Análise qualitativa do sulfato de níquel

ENSAIO DA CÉLULA DE HULL

Banho Níquel Brilhante

- ✘ 300g/L $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (AMOSTRA)
- ✘ 50g/L H_3BO_3
- ✘ 60g/L NiCl_2
- ✘ Molhador, condutor, abrillantador

- ✘ Placa de latão (Cátodo)
- ✘ Decapagem
- ✘ H_2SO_4

Deposição do Ni^0

- ✘ Ânodo Ni^0 eletrolítico
- ✘ Cátodo - Placa de latão
- ✘ 65°C , agitação mecânica
- ✘ 1,8A e 6V, 5min

MÉTODOS

Análise quantitativa do sulfato de níquel

- ⌘ Espectrometria de Absorção Atômica por chama
- ⌘ Cr, Cu, Fe, Pb, Zn - Adição de padrão
- ⌘ Ni - Método tradicional
 - ⌘ Padrão de Ni⁰
 - ⌘ Padrão de NiSO₄.6H₂O p.a
 - ⌘ Padrão de Ni⁰ e ppt SO₄²⁻ com Ba(NO₃)₂

MÉTODOS

Análise quantitativa do sulfato de níquel

Cr, Cu, Fe, Pb e Zn

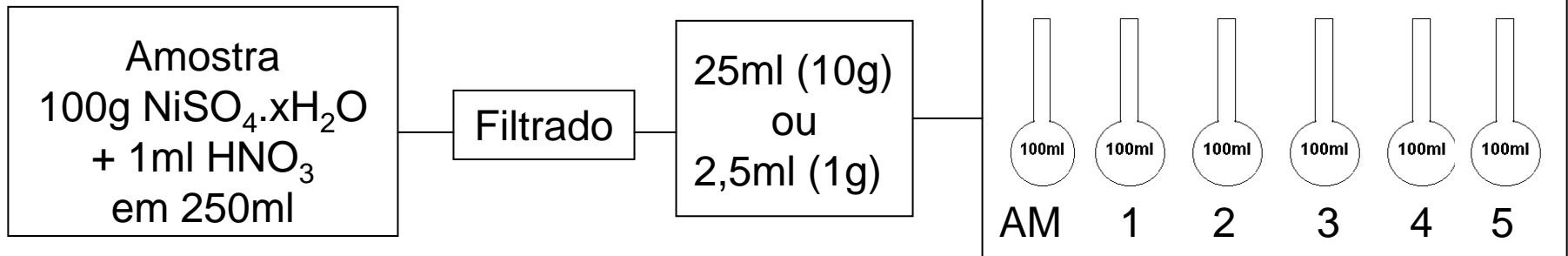


Tabela 4 – Preparo das soluções analíticas por adição de padrão.

Balão 100ml	Cr		Cu		Fe		Pb		Zn	
	Mg/L	Adição	mg/L	Adição	Mg/L	Adição	Mg/L	Adição	mg/L	Adição
Amostra	?	0ml	?	0ml	?	0ml	?	0ml	?	0ml
1	0,1	1ml A	0,1	1ml A	0,5	5ml A	1,0	1ml B	0,1	1ml A
2	1,0	1ml B	0,5	5ml A	1,0	1ml B	5,0	5ml B	0,5	5ml A
3	5,0	5ml B	1,0	1ml B	5,0	5ml B	10,0	10ml B	1,0	10ml A
4	10,0	10ml B	5,0	5ml B	10,0	10ml B	15,0	15ml B	2,0	20ml A
5	15,0	15ml B	10,0	10ml B	15,0	15ml B	30,0	30ml B	-	-

A = 10 mg/L do padrão do analito, B = 100mg/L, C = 1000mg/L

MÉTODOS

Análise quantitativa do sulfato de níquel

Cr, Cu, Fe, Pb e Zn

- ⌘ Para construção das curvas de calibração foram observadas as faixas ótimas de concentração do EAA utilizado:

Tabela 5 – Faixas ótimas de trabalho para EAA *Avanta*.

Metal	Comprimento de onda (nm)	Faixa ótima de trabalho (mg/L)
Cr	357,9	0,1 – 15,0
Cu	327,4	0 – 10,0
Fe	248,3	0,1 – 9,0
Pb	217,0	0,2 – 20,0
Zn	213,9	0 – 1,5

- ⌘ Todas as soluções e o Branco continham 1% HNO₃;
- ⌘ Aspiração direta em chama ar-acetileno, 10L/min Ar e 2L/min C₂H₂;
- ⌘ Solução de HNO₃ 50% foi aspirada entre cada leitura para evitar entupimento do queimador.

MÉTODOS

Análise quantitativa do sulfato de níquel

Teor de Ni⁰

- ⌘ 1º) Padrão de Ni⁰ (Standard Methods)
- ⌘ 2º) Padrão de NiSO₄.6H₂O p.a.
- ⌘ Preparo das soluções de calibração:

Tabela 6 – Preparo das curvas de calibração para quantificação de Ni.

Comprimento de onda: 351,5 nm		Comprimento de onda: 232,0 nm	
Faixa ótima de trabalho: 2,0 – 80,0 mg/L		Faixa ótima de trabalho: 0,2 – 8,0 mg/L	
Conc. (mg/L)	Adição (Balão 100ml)	Conc. (mg/L)	Adição (Balão 100ml)
5	5ml de A	0,5	0,5ml de A
10	10ml de A	1,0	1ml de A
40	4ml de B	4,0	4ml de A
60	6ml de B	6,0	6ml de A
80	8ml de B	8,0	8ml de A

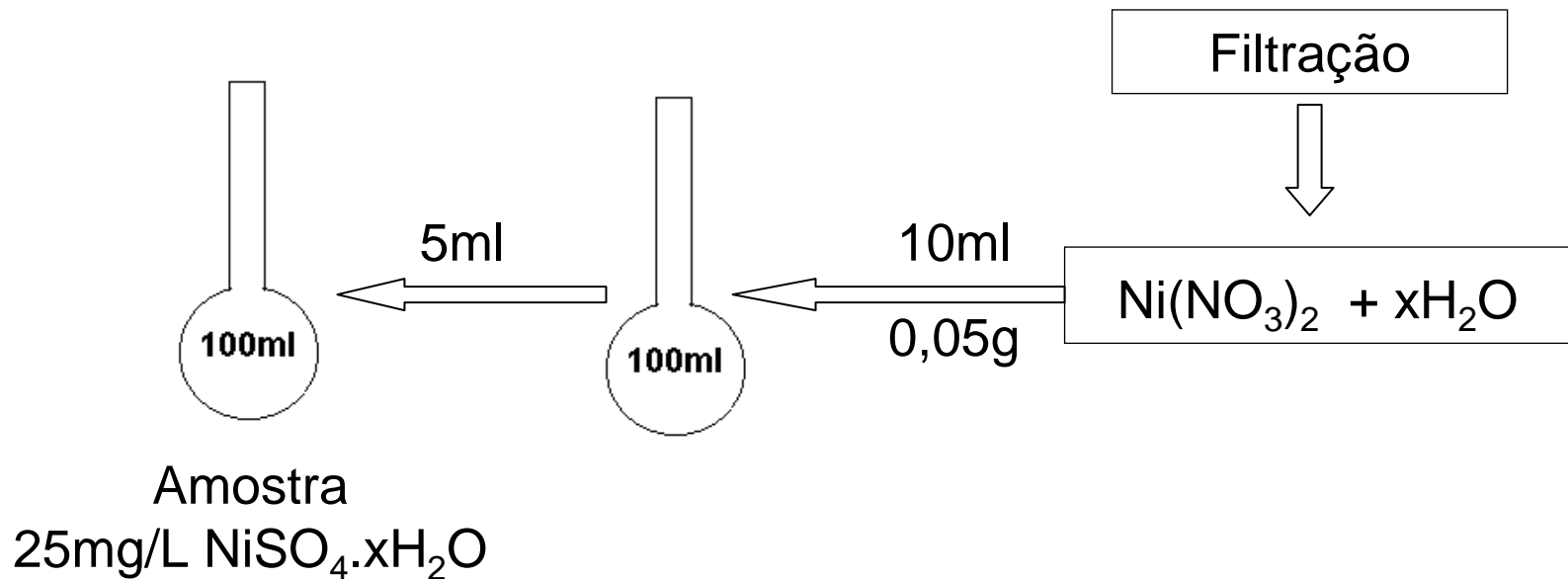
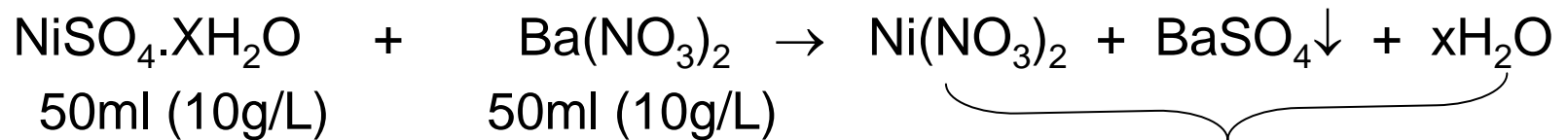
A = 100mg/L de Ni⁰, B = 1000mg/L de Ni⁰

MÉTODOS

Análise quantitativa do sulfato de níquel

Teor de Ni⁰

⌘ 3º) Precipitação do SO₄²⁻:



MÉTODOS

Análise do efluente líquido



⌘ pH

⌘ Alcalinidade - Método titulométrico - NBR 13736

⌘ Dureza - Método titulométrico - NBR 12621

⌘ Sólidos (Totais, fixos e voláteis) - NBR 10664

⌘ DQO - Método refluxo aberto - NBR 10357

⌘ Ni - EAA

MÉTODOS

Purificação do sulfato de níquel

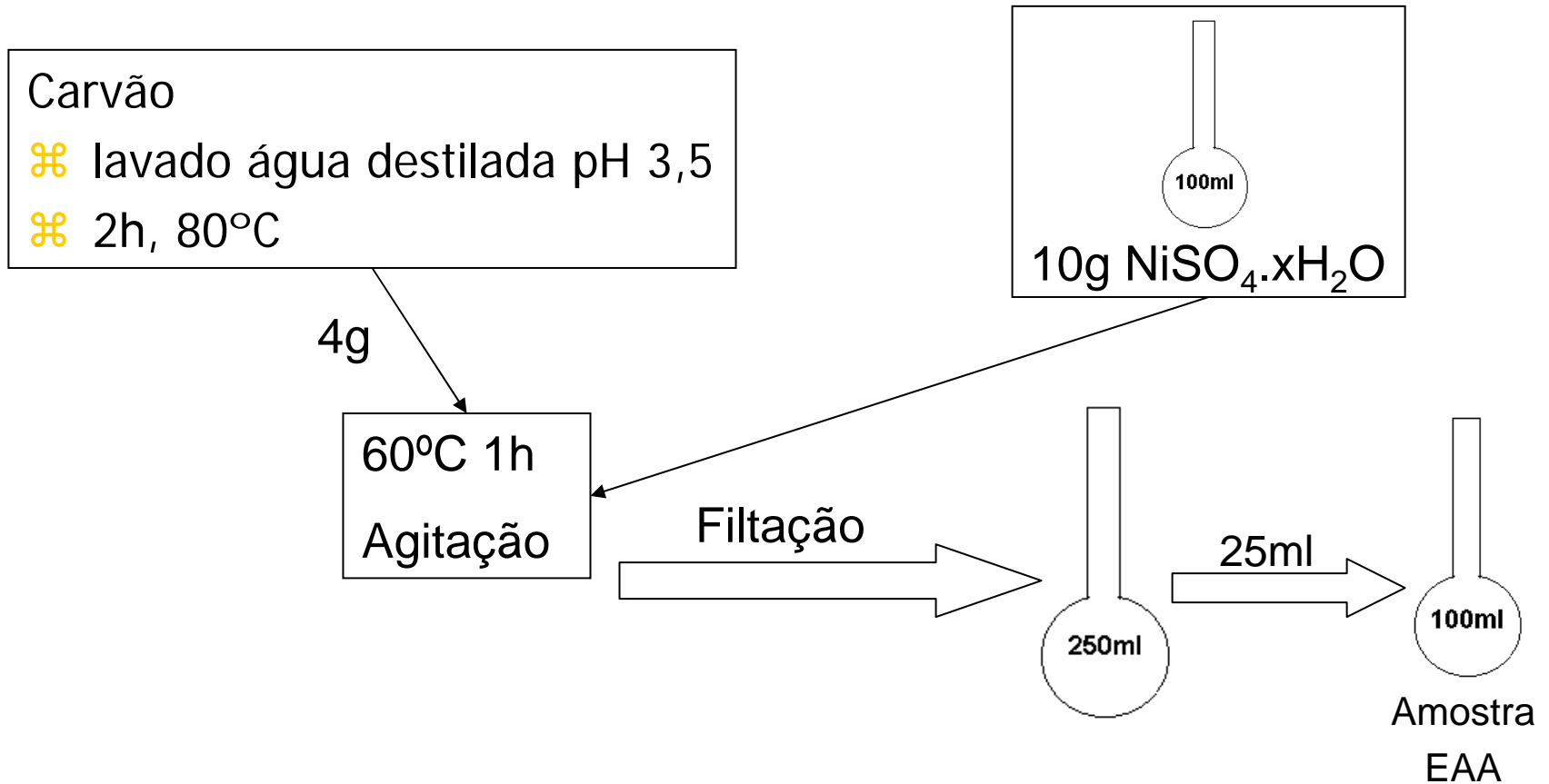


- ⌘ Adsorção em carvão ativado granulado;
 - ⌘ Adsorção em carvão ativado granulado com EDTA (ácido etileno diamino tetra acético) na amostra;
 - ⌘ Adsorção em carvão ativado em pó, modificado com dodecilhidrogenosulfato de sódio (DHS).
- OBS:** Após cada tratamento os metais foram quantificados da mesma forma apresentada na análise quantitativa do sulfato de níquel

MÉTODOS

Purificação do sulfato de níquel

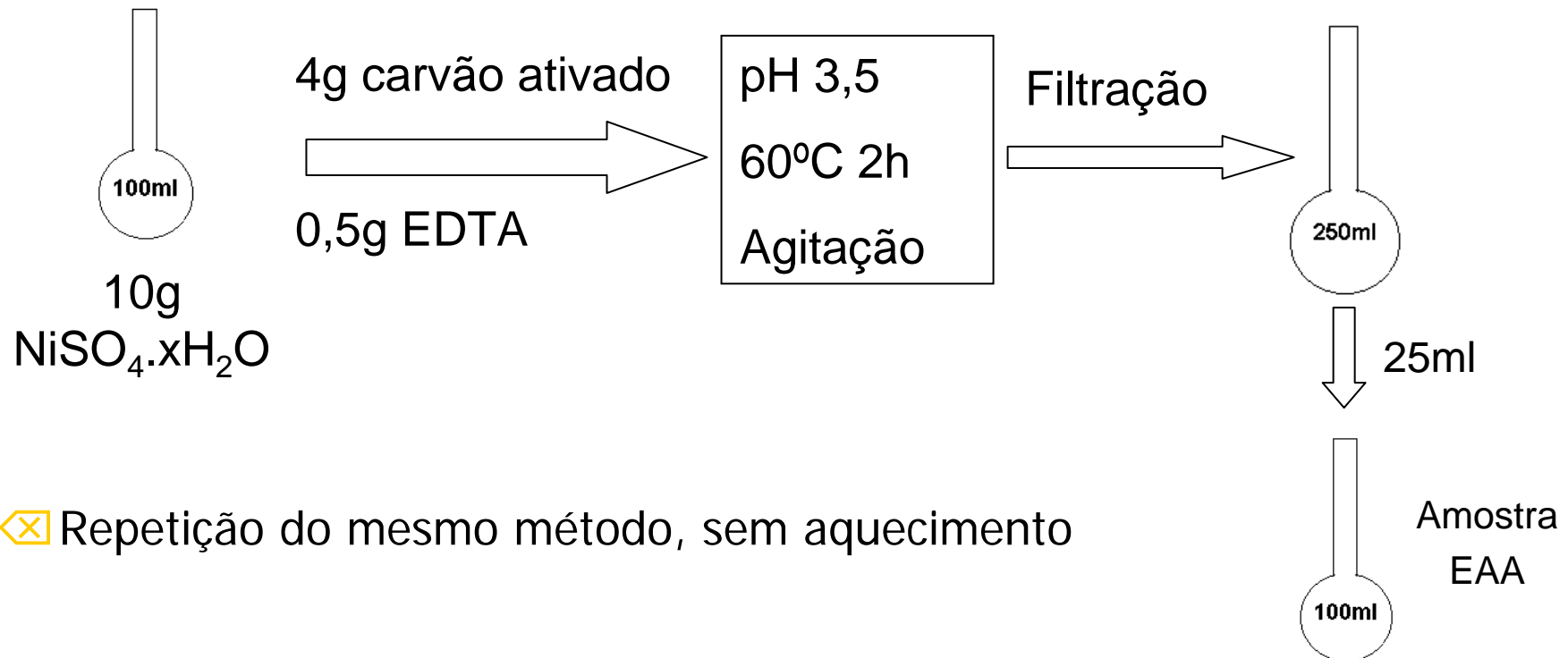
⌘ Adsorção em carvão ativado granulado



MÉTODOS

Purificação do sulfato de níquel

⌘ Adsorção em carvão ativado granulado com EDTA no sulfato de níquel



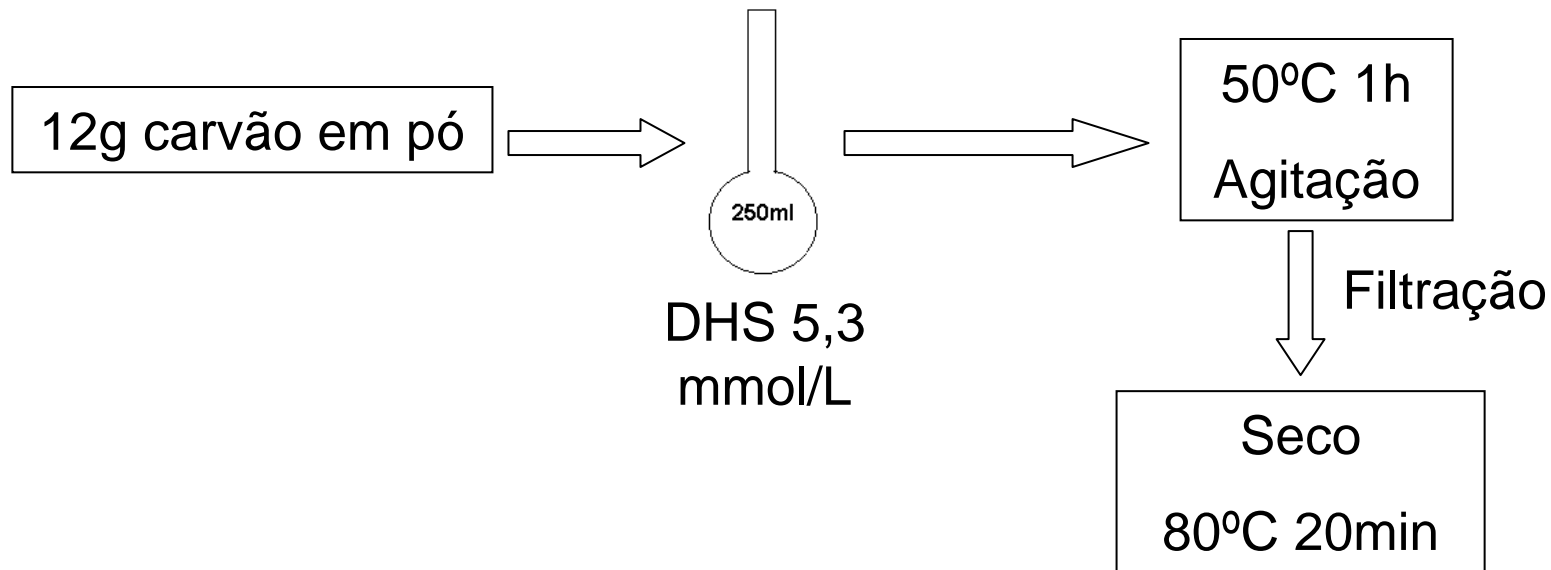
⊗ Repetição do mesmo método, sem aquecimento

MÉTODOS

Purificação do sulfato de níquel

- ⌘ Adsorção em carvão ativado em pó, modificado com dodecilhidrogenosulfato de sódio (DHS)

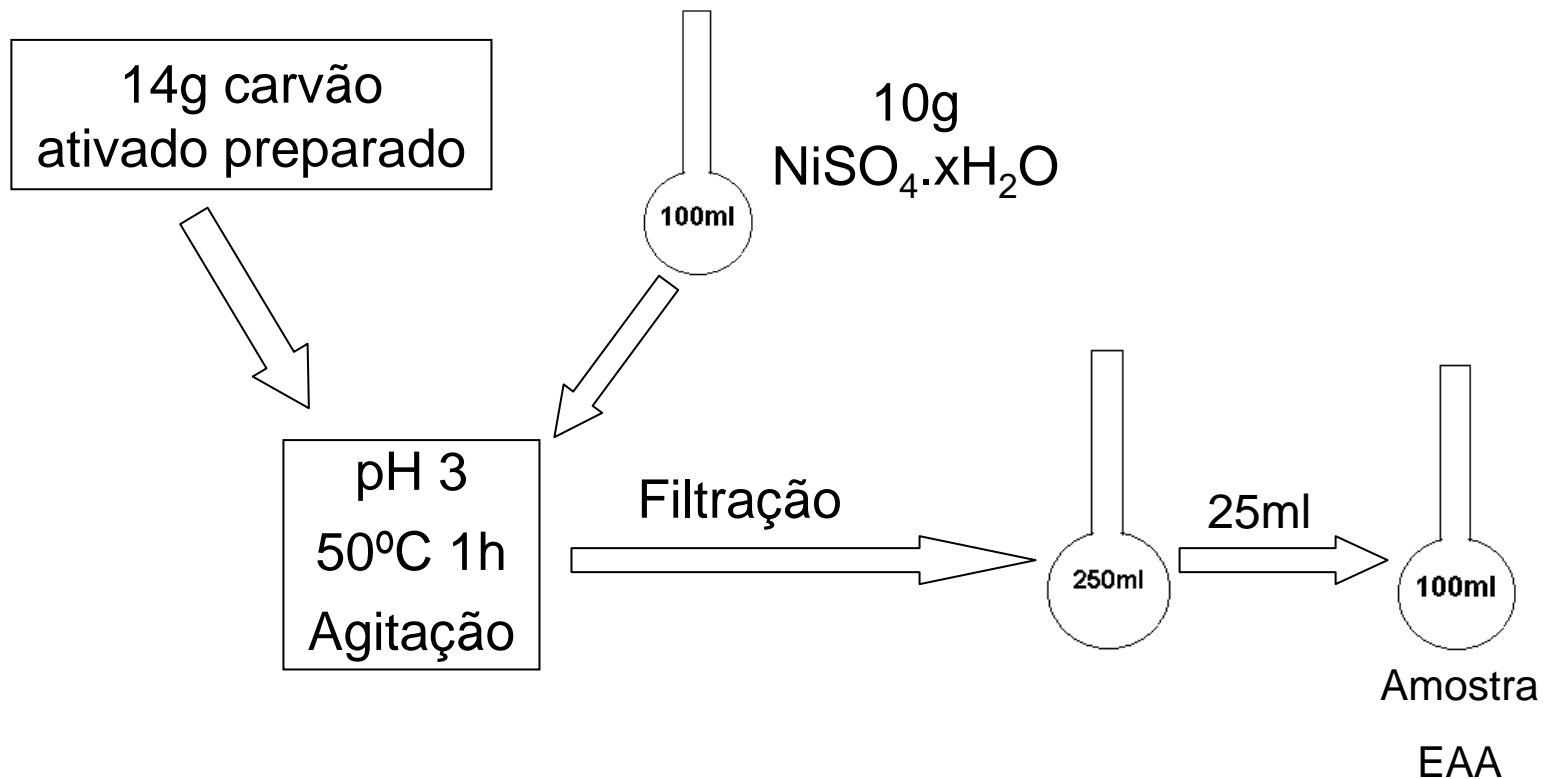
Preparo do carvão ativado



MÉTODOS

Purificação do sulfato de níquel

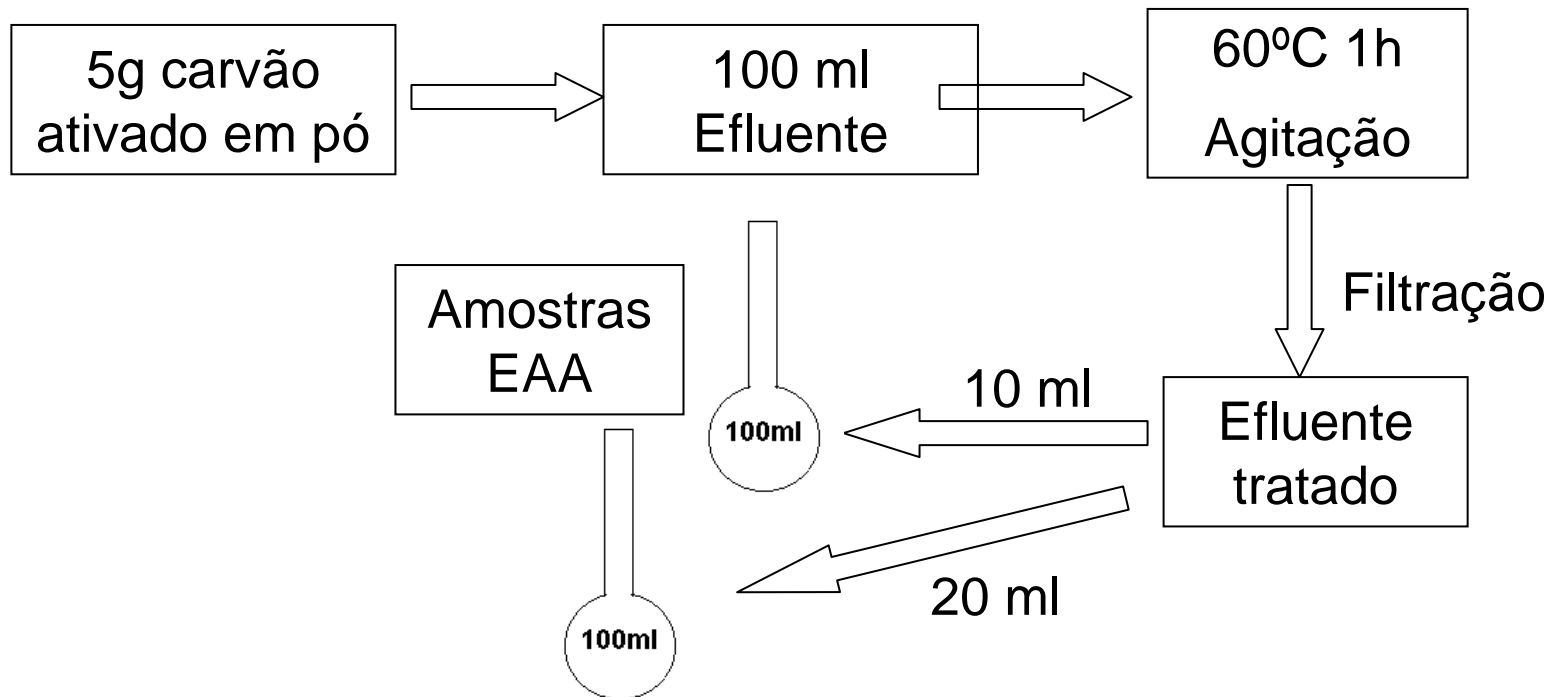
- ⌘ Adsorção em carvão ativado em pó, modificado com dodecilhidrogenosulfato de sódio (DHS)



MÉTODOS

Tratamento do efluente líquido

- ⌘ Retirada do Ni
- ⌘ Adsorção em carvão ativado em pó



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Qualitativo da pureza do sulfato de níquel

- ⌘ Célula de Hull
- ⌘ Cd, Cu, Pb ou Zn



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação quantitativa da pureza do sulfato de níquel

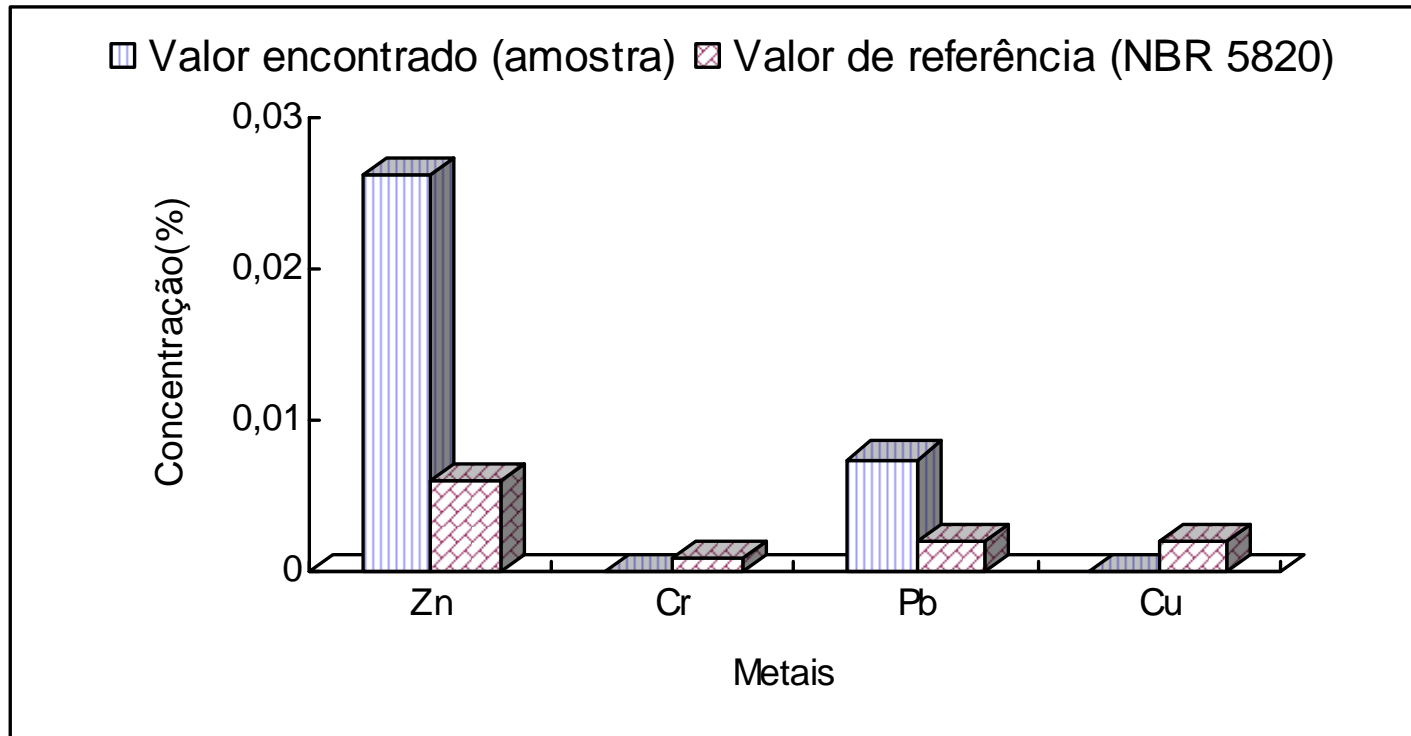


Figura 2. Resultados das análises da pureza do $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (amostra) em relação ao limite de impurezas estabelecido para sulfato de níquel comercial.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quantitativo da pureza do sulfato de níquel

Tabela 17 – Resultado final da análise da pureza do $\text{NiSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$

	$\text{NiSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ (AMOSTRA)	NBR 5820 - Teor máximo permitido
Zn	0,0262%	0,006%
Cr	0,00009%	0,001%
Pb	0,0075%	0,002%
Fe	-	0,005%
Cu	0,00006%	0,002%

⌘ Investigação metodologias para purificação: Zn e Pb

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Avaliação quantitativa da pureza do sulfato de níquel

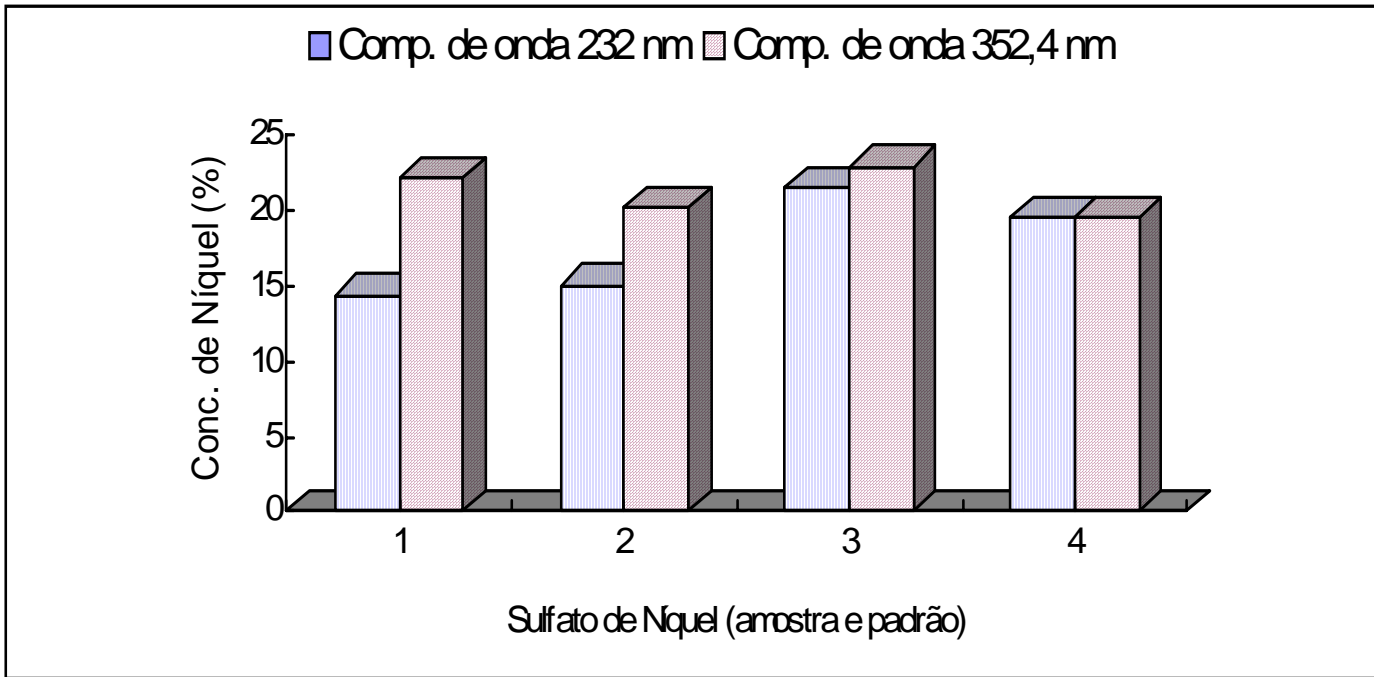


Figura 3. Teores de Níquel, determinados na amostra ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e no padrão ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de sulfato de níquel em 232 e 352,4 nm. (1) padrão, (2) Amostra, (3) padrão precipitado com nitrato de bário, (4) amostra precipitada com nitrato de bário.

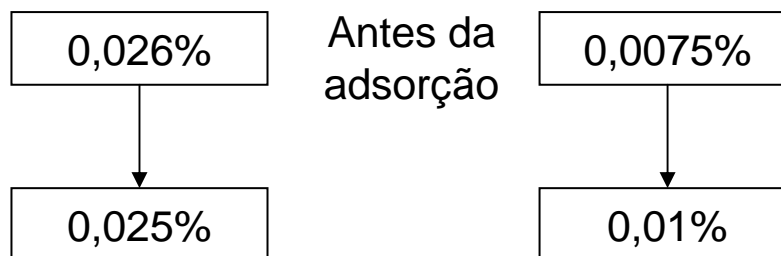
RESULTADOS E DISCUSSÃO

Purificação do sulfato de níquel

⌘ Adsorção em carvão ativado granulado

Tabela 28 – Adsorção de Pb e Zn em carvão ativado (solução pH 3,5, 1h de tempo de contato, a 60°C). Curvas de calibração e concentração da amostra tratada.

Zn 1g/0,1L Amostra		Pb 1g/0,1L Amostra	
Conc. (mg/L)	ABS	Conc. (mg/L)	ABS
BR	-0.0349	BR	0.0045
0,1	0.1676	1,0	0.0161
0,5	0.1957	5,0	0.0761
1,0	0.2241	10,0	0.1416
2,0	0.2855	30,0	0.3706
2,557	0.1576	1,015	0.0113
Coeficiente: 0,999		Coeficiente: 0,999	



RESULTADOS E DISCUSSÃO

Purificação do sulfato de níquel

⌘ Adsorção em carvão ativado granulado com EDTA na amostra

Tabela 29 – Adsorção de Pb e Zn em carvão ativado (solução pH 3,5 contendo 5g/L de EDTA, 2h de tempo de contato, a 60°C). Curvas de calibração e concentração da amostra tratada.

Zn		1g/0,1L Amostra		Pb		1g/0,1L Amostra	
Conc. (mg/L)	ABS			Conc. (mg/L)	ABS		
BR	-0.0360			BR	0.0006		
0,1	0.1896			1,0	0.0168		
0,5	0.2103			5,0	0.0788		
1,0	0.2469			10,0	0.1603		
2,0	0.3217			30,0	0.4688		
2.387	0.1690	Amostra		-	-0.0109	Amostra	
Coeficiente:	0,997			Coeficiente:	1,000		

0,026%

↓

0,0238%

Tabela 30 – Adsorção de Pb e Zn em carvão ativado (solução pH 3,5 contendo 5g/L de EDTA, 2h de tempo de contato, temperatura ambiente). Curvas de calibração e concentração da amostra tratada.

Zn		1g/0,1L Amostra		Pb		1g/0,1L Amostra	
Conc. (mg/L)	ABS			Conc. (mg/L)	ABS		
BR	0.0055			BR	-0.0297		
0,1	0.1832			1,0	0.0132		
0,5	0.2235			5,0	0.0701		
1,0	0.2606			10,0	0.1386		
2,0	0.3338			30,0	0.3835		
2.372	0.1845	Amostra		0.378	0.0030	Amostra	
2.358	0.1808	Amostra		0.317	0.0040	Amostra	
Coeficiente:	0,998			Coeficiente:	1,000		

0,026%

↓

0,0236%


0,0075%

↓

0,0035%

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Purificação do sulfato de níquel



- ⌘ Adsorção em carvão ativado granulado com EDTA na amostra
- ⌘ Literatura: aumento adsorção Zn em pH 3 pela adição de EDTA
- ⌘ Estabilidade dos complexos com EDTA: $\text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$
- ⌘ Complexo com Ni é mais estável

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Purificação do sulfato de níquel

⌘ Adsorção em carvão ativado em pó, modificado com dodecilhidrogenosulfato de sódio (DHS)

Tabela 31 – Adsorção de Zn e Pb em carvão ativado modificado com DHS. Curvas de calibração e concentração da amostra tratada (em duplicata).

Zn 1g/0,1L Amostra		Pb 1g/0,1L Amostra	
Conc. (mg/L)	ABS	Conc. (mg/L)	ABS
BR	-0.0512	BR	0.0019
0,1	0.1194	1,0	0.0147
0,5	0.1445	5,0	0.0643
1,0	0.1751	10,0	0.1237
2,0	0.2317	30,0	0.3344
2,011	0.1188	0.937	0.0131
2,147	0.1241	1.051	0.0114
Coeficiente:	0,999	Coeficiente:	0,999

0,026%

↓

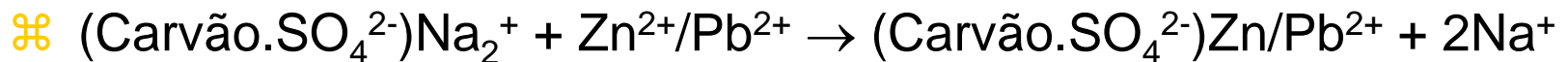
0,0208%

0,0075%

↓

0,0099%

⌘ Adsorção de Ni



RESULTADOS E DISCUSSÃO

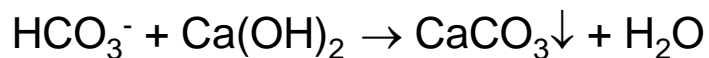
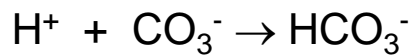
Análise do efluente líquido

Tabela 27 – Resultados da análise do efluente bruto.

PARÂMETRO		EFLUENTE	LEGISLAÇÃO
Temperatura		27°C	Inferior a 40°C
PH		10	5 a 9
DQO (duplicata)		196,8 mg/L O ₂	300 mg/L O ₂
Dureza (duplicata)		484,64mg/L	-
Alcalinidade (Na ₂ CO ₃)	Total	19,67g/L	-
	HCO ₃ ⁻	14,44g/L	-
	CO ₃ ²⁻	5,23g/L	-
Sólidos	Totais	96,1g/L	-
	Fixos	92,29g/L	-
	Voláteis	3,81g/L	-
Níquel		36,95mg/L	2,0mg/L

SUGESTÕES

⌘ Retirada da alcalinidade:



⌘ Nitratos: ppt sal menos solúvel

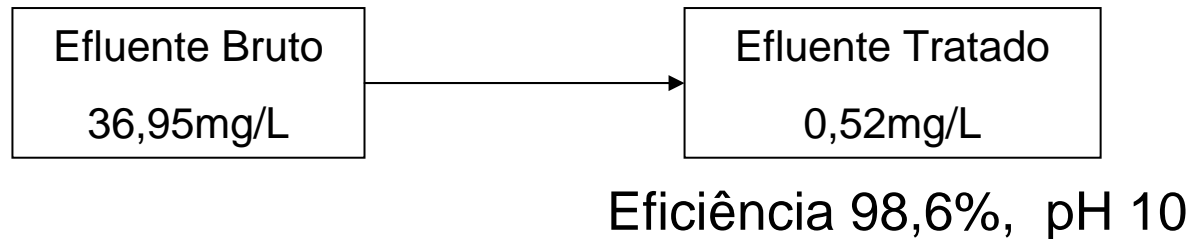
⌘ Níquel: adsorção em carvão ativado

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tratamento do efluente líquido

Tabela 32 – Análise de Ni no padrão certificado APS, no efluente bruto e no tratado com carvão ativado. Curva de calibração e concentrações das amostras a 352,4nm.

Conc. (mg/L)	ABS	
Branco	-0.0018	
0,5	0.0027	
1,0	0.0050	
4,0	0.0172	
6,0	0.0263	
8,0	0.0342	
1.066	0.0053	APS
0.739	0.0037	20ml/L Efluente Bruto
0.051	0.0003	100ml/L Efluente Tratado
0.107	0.0006	200ml/L Efluente Tratado
R ² : 0,996		



⌘ Literatura: Eficiência 80% pH 7, 40mg/L

CONCLUSÕES

- 1 - O sulfato de níquel produzido pela empresa apresentou os contaminantes Zn e Pb em excesso;
- 2 - O resultado do ensaio da célula de Hull foi confirmado pela análise quantitativa, demonstrando ser uma ótima ferramenta para avaliação da qualidade do $\text{NiSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$;
- 3 - O Pb pode ser retirado do sulfato de níquel em solução por adsorção em carvão ativado por meio de sua complexação prévia com EDTA, em pH 3;
- 4 - O Zn presente em solução de sulfato de níquel não apresentou adsorção satisfatória nos tratamentos testados;
- 5 - O efluente gerado pela empresa apresentou Ni em concentrações acima do permitido;

CONCLUSÕES

- 6 - O tratamento do efluente com carvão ativado foi suficiente para a remoção de Ni até concentração abaixo da permitida, de 2,0 mg/L.
- 7 - A quantificação de Ni por EAA, utilizando acetileno-ar, em amostras de sulfato de níquel, apresenta resultados satisfatórios utilizando 352,4 nm como comprimento de onda;
- 8 - A precipitação do SO_4^{2-} presente no $\text{NiSO}_4 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ com $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ demonstrou reduzir a interferência na quantificação de Ni a 232,0 nm, porém, não produz efeito a 352,4 nm;
- 9 - Não há evidências suficientes no presente trabalho para afirmar que o SO_4^{2-} é interferente na análise de Ni.