



1st
INTERNATIONAL WORKSHOP
ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION

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

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

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

Resumo

Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade de sulfato de níquel obtido a partir de um processo de recuperação de níquel de resíduos da hidrogenação de óleos vegetais. No sulfato, foram quantificados Cu, Cr, Pb, Zn e Ni, por Espectrometria de Absorção Atômica por Chama (EAA). Na seqüência o sulfato de níquel foi submetido à purificação utilizando carvão ativado. Observou-se que os metais Cu e Cr apresentaram concentrações abaixo do limite permitido para o sulfato de níquel comercial, enquanto, as concentrações de Zn e Pb estavam acima do limite. O Pb foi removido por complexação com EDTA seguida de adsorção em carvão ativado, e o Zn não apresentou remoção pelas metodologias utilizadas. A quantificação do Ni no sulfato, usando EAA apresentou melhores resultados em 352,4 nm. O efluente do processo foi analisado e tratado com carvão ativado, tendo-se removido 98,6% da concentração de Ni do mesmo.

Palavras-chave: sulfato de níquel, tratamento de efluentes, carvão ativado.

1 Introdução

O melhoramento de qualquer processo de recuperação de materiais a partir de resíduos industriais é importante, tendo em vista os aspectos tecnológicos de produção limpa. Dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos gerados anualmente no Brasil, somente 850 mil toneladas recebem tratamento adequado, conforme estimativa da Associação Brasileira de Empresas de Tratamento, Recuperação e Disposição de Resíduos Especiais (ABETRE). Os 72% restantes são depositados indevidamente em lixões ou descartados em cursos d'água sem qualquer tipo de tratamento (JIMENEZ et al., 2004).

O níquel, na forma de catalisador, está suportado em argilas do grupo das bentonitas (contendo alumina, sílica etc.). Após a saturação, este se constitui em um resíduo industrial perigoso (GAROLE et al., 2005) Esse resíduo contém em média 10% de níquel, 40% de argila e 50% de gordura. Considerando o valor agregado do níquel, este pode ser separado do óleo e da argila e transformado em sulfato, para utilização em banho de galvanoplastia (SEELING, 2000).

O efluente líquido gerado no processo de recuperação do níquel deve ser considerado, tendo em vista os limites estabelecidos pelo CONAMA 375 (2005). Onde o valor máximo de níquel que deve ser lançado no efluente em corpos d'água é de 2 mg/L.

Alguns autores têm citado o uso de carvão ativado para remoção de níquel e de outros metais em efluentes, onde a eficiência do processo é moderadamente afetada pelo pH do meio (TANDEL & OZA, 2005). Na remoção de níquel de efluentes aquosos usando argilas e carvão ativado granulado, foram obtidos resultados semelhantes (MARQUEZ et al., 2004). A remoção de níquel e cromo de solução aquosa através do uso de casca de arroz foi estudada por Oliveira et. al.,(2005).

Este trabalho teve como objetivo, avaliar a qualidade do sulfato de níquel, obtido a partir da recuperação e transformação do níquel catalítico residual do processo de hidrogenação de óleos vegetais, bem como, realizar tratamento de remoção das impurezas do produto obtido, além, da avaliação e do tratamento do efluente líquido gerado no processo de produção do referido sulfato.

2 Metodologia

2.1 Análise quantitativa dos metais

Os metais Cr, Cu, Fe, Pb e Zn foram quantificados na amostra de sulfato de níquel hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), usando Espectrometria de Absorção Atômica por Chama. A quantificação do níquel foi determinada na amostra ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), e no padrão ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a.), em solução na concentração de 25 mg/L de acordo com Cheng & Wang (2000). Nas leituras das análises, foram utilizados dois comprimentos de onda (232 e 352,4 nm). Na purificação do sulfato de níquel, foram avaliados três métodos usando carvão ativo granulado e em pó, descritos a seguir.

2.2) Adsorção em carvão ativo granulado

Na purificação do sulfato de níquel, foram avaliados três métodos usando carvão ativo granulado e em pó, descritos a seguir:

Em uma solução contendo 10% (m/v) da amostra de sulfato de níquel hidratado, foi utilizado 4% (m/v) de carvão ativo de casca de coco, com granulometria 20x40 mesh. Este procedimento foi realizado segundo Netzer & Hughes (1984). A solução apresentou pH 3,5 e foi aquecida a 60°C, sob agitação por 1 hora. Depois a solução foi filtrada e determinada a concentração das impurezas.

Adsorção em carvão ativo granulado com EDTA na amostra. Este procedimento foi realizado segundo Chen & Wang (2000). Foi utilizado 4% (m/v) de carvão ativo de casca de coco, granulado (20x40 mesh) e uma solução contendo 10% (m/v) de sulfato de níquel hidratado, com 0,5 g de EDTA. O pH da solução foi corrigido para 3,5 com NaOH 10 % e o sistema foi aquecido a 60°C, sob agitação por 2 horas.

Adsorção em carvão ativo impregnado com dodecilhidrogenosulfato de sódio (DHS). De acordo com Monser et al. (1999), em 12 g carvão ativo granulado, 350-400 mesh, de casca de coco, do DHS foi adicionando 250 mL de solução de DHS 5,3 mmol/L. E foi mantida sob agitação a 50°C por 1 hora. Após foi filtrado e seco a 100°C por 30 min. Na seqüência, este carvão foi utilizado na proporção de 14%

(m/v) em uma solução contendo 10% (m/v) de sulfato de níquel hidratado ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). O sistema foi aquecido a 50°C , sob agitação por 1 hora. Depois a solução foi filtrada.

2.3) *Análise e tratamento do efluente líquido*

A concentração de níquel foi determinada diretamente no efluente diluído, em 352,4 nm. Além desta, foram feitas análises de pH, alcalinidade, dureza, sólidos totais e demanda química de oxigênio (DQO). O tratamento do efluente teve como objetivo a remoção do níquel presente, utilizando adsorção em carvão ativo de casca de coco em pó (granulometria 350-400 mesh), utilizou-se 5 % (m/v) no tratamento do efluente bruto. O sistema foi mantido sob agitação a 60°C por 1 hora.

3 Resultados e Discussão

3.1) *Avaliação qualitativa da pureza do sulfato de níquel*

A eletrodeposição de níquel em placa de latão, pelo ensaio da célula de Hull, apresentou manchas características da presença de Pb, Zn, Cd ou Cu, conforme pode ser observado no lado direito da Figura 1. Isto indicou que a mesma, continha concentrações de tais metais acima da permitida pela Norma para sulfato de níquel comercial. Este método mostrou-se simples e eficiente para evidenciar contaminação do banho de níquel.



Figura 1. Fotografia da placa de latão (cátodo), onde foi realizada a eletrodeposição de Ni^0 proveniente do $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (amostra), pelo ensaio da célula de Hull.

3.2) *Avaliação quantitativa da pureza do sulfato de níquel*

A Figura 2 mostra o resultado da avaliação quantitativa das impurezas, realizada por EAA no sulfato de níquel, objeto deste trabalho ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Observou-se que as concentrações de zinco e chumbo (Zn, Pb), estavam acima do limite permitido para sulfato de níquel comercial pela NBR 5820 (1982). Segundo esta Norma, o teor de zinco e chumbo não deveria ultrapassar 0,006 e 0,002 % respectivamente. Esse resultado confirmou a indicação positiva de contaminação do teste qualitativo [manchas escuras na placa de latão (Figura 1)].

Não foi possível quantificar o teor de ferro na amostra, devido às interferências não determinadas. Há relatos de variações na sensibilidade da análise em amostras contendo níquel e ácido nítrico, além de depressão na absorção em presença do íon sulfato.

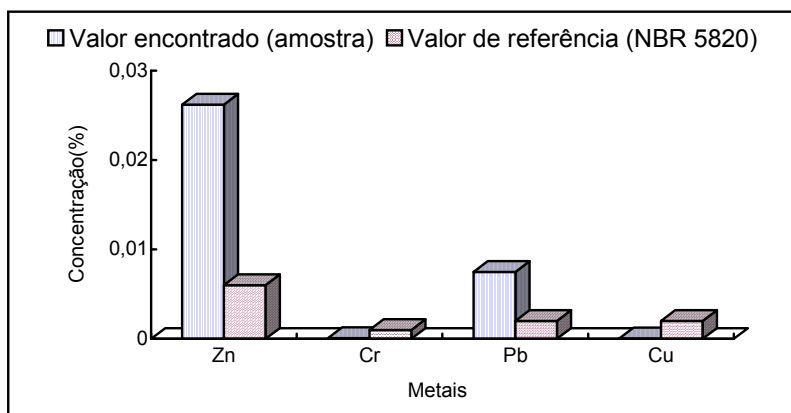


Figura 2. Resultados das análises da pureza do $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (amostra) em relação ao limite de impurezas estabelecido para sulfato de níquel comercial.

Observou-se que em 352,4 nm, as amostras contendo ou não, os íons sulfato apresentaram similaridade nos resultados. Portanto, verificou-se que a interferência na análise do níquel foi o excesso de sais dissolvidos na amostra e não, o íon SO_4^{2-} . Enquanto isso, em 232,0 nm não houve precisão nos resultados, verificando-se depressão na absorção das amostras contendo o íon SO_4^{2-} . Nesse comprimento de onda, as concentrações de níquel, nas amostras contendo o íon sulfato, apresentaram-se mais baixas que as amostras sem tal íon. Desta forma, os resultados mostraram uma avaliação da interferência do íon sulfato, na quantificação do níquel, na amostra de $\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, Figura 3.

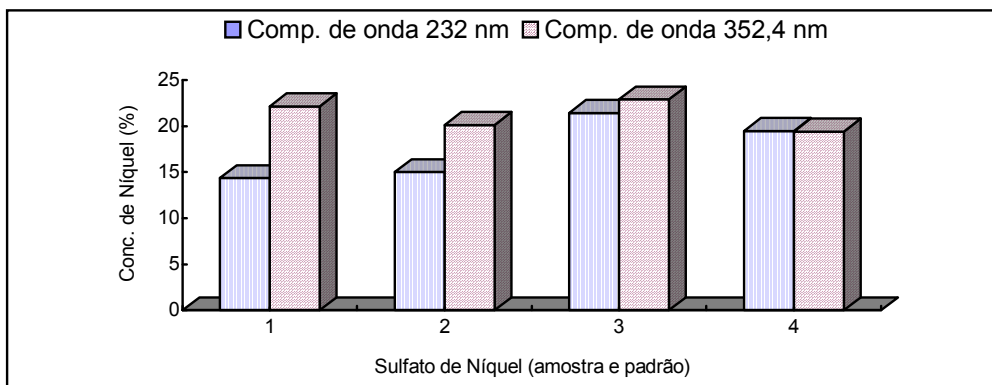


Figura 3. Teores de Níquel, determinados na amostra ($\text{NiSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) e no padrão ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de sulfato de níquel em 232 e 352,4 nm. (1) padrão, (2) Amostra, (3) padrão precipitado com nitrato de bário, (4) amostra precipitada com nitrato de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

3.3) Purificação do sulfato de níquel

O método de remoção de chumbo por complexação com EDTA em pH 3, e adsorção em carvão ativo apresentou bons resultados, diminuiu a concentração desse elemento no sulfato de níquel de 0,0075 para 0,0035 %. Este valor ainda é superior ao limite máximo de chumbo (0,002%), estabelecido para sulfato de níquel comercial. Possivelmente aumentando-se um pouco a quantidade de carvão

ativo, já seria suficiente para adequar este resultado com a Norma. Nos outros métodos não houve remoção (adsorção em carvão ativo granulado puro e em carvão ativo em pó impregnado com DHS). Por outro lado, os três métodos testados não apresentaram bons resultados para remoção de zinco.

3.5) Análise e tratamento do efluente líquido

Os resultados das análises do efluente do processo de recuperação de níquel são apresentados na Tabela 1, bem como, os limites exigidos pelo CONAMA nº375 para lançamento de efluentes em corpos d'água.

Tabela 1. Resultados das análises do efluente bruto e da remoção de Ni com carvão ativo.

| Parâmetro | Efluente | Legislação | Efluente tratado com 5% de carvão ativo |
|----------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|
| Temperatura | 27°C | Inferior a 40°C | - |
| pH | 10 | 5 a 9 | - |
| DQO | 196,8 mg/L O ₂ | 300 mg/L O ₂ | - |
| Dureza | 484,64 mg/L | - | - |
| Alcalinidade de (Na ₂ CO ₃) | Total | 19,67 g/L | - |
| | HCO ₃ ⁻ | 14,44 g/L | - |
| | CO ₃ ²⁻ | 5,23 g/L | - |
| Sólidos | Totais | 96,1 g/L | - |
| | Fixos | 92,29 g/L | - |
| | Voláteis | 3,81 g/L | - |
| Níquel | 36,95 mg/L | 2,0 mg/L | 0,52 mg/L |

A temperatura e a DQO se apresentaram dentro dos limites exigidos pela legislação. Enquanto o pH apresentou-se levemente superior ao estabelecido pela legislação, não apresentando, porém, problemas quando recirculado. A quantidade de cálcio e magnésio (dureza), encontrada foi baixa e a alcalinidade, apresentou-se e muito elevada. O carbonato e o bicarbonato deveriam ser precipitados antes do efluente ser lançado no meio ambiente. A quantidade excessiva de sólidos fixos (inorgânicos), demonstra a presença de outros sais além do carbonato, que não foram analisados. Por outro lado, a concentração de níquel ficou acima do limite exigido, devendo ser diminuída para evitar contaminação dos corpos d'água, pelo fato do níquel ser um metal cancerígeno.

Com o tratamento por adsorção direta em carvão ativo em pó, em pH 10, a concentração de níquel no efluente (25 mg/L), diminuiu de 36,95 mg/L para 0,52 mg/L, ou seja, eficiência de 98,6 %. Este valor está abaixo do estabelecido pela legislação (2 mg/L). Esse resultado está de acordo com Kadirvelu et al., (2001). que usando somente carvão ativo, obtiveram eficiência de 80% na remoção de níquel em pH 7, em soluções contendo 40 mg/L do metal.

4 Conclusões

A avaliação da qualidade do sulfato de níquel hidratado, obtido a partir da recuperação de níquel de resíduo catalítico da hidrogenação de óleos vegetais, foi importante sobre vários aspectos. Verificou-se que os resultados do ensaio da célula de Hull, na verificação qualitativa da contaminação do sulfato, foram confirmados pelas análises quantitativas e, demonstrou ser uma ótima ferramenta para avaliação da qualidade do NiSO₄.xH₂O.

A quantificação de níquel no sulfato, por Espectrometria de Absorção Atômica, apresentou resultados satisfatórios em comprimento de onda de 352,4 nm. A precipitação do íon SO_4^{2-} presente no sulfato, com nitrato de bário, demonstrou redução da interferência na quantificação de Ni em 232,0 nm, porém, não produziu efeito em 352,4 nm, ou seja, a remoção do íon sulfato não alterou os resultados.

O sulfato de níquel analisado apresentou os contaminantes Zn e Pb em excesso. 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. No entanto, o Zn presente na solução de sulfato de níquel não apresentou remoção satisfatória utilizando-se os seguintes métodos: (a) adsorção em carvão ativado em pH 3,5; (b) complexação por EDTA, seguida de adsorção em carvão ativado; (c) adsorção em carvão ativado impregnado com dodecilhidrogenosulfato de sódio. Por outro lado, a remoção de níquel do efluente com carvão ativo em pó, apresentou eficiência superior a 98 %.

5 Referências

Associação Brasileira de Normas Técnicas, NBR 5820, Rio de Janeiro, 1982.

Chen, J. P.; Wang, X. Separation and Purification Technol. 19, 157-167, 2000.

Resolução CONAMA Nº375/05. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. **Brasília, 2005.**

Garole, D. J. and Sawant, A. D. Simultaneous Recovery of Nickel and Aluminium from Spent Reformer Catalyst. 23 rd Annual Conference of the Indian Council of Chemist, Mumbai, India, june, 2005.

Jimenez, R. S.; Dal Bosco, S. M.; Carvalho, W. A. Quím. Nova, v. 27, no.5, 2004.

Kadirvelu, K.; Thamaraiselvi, K.; Namasivayam, C. Separation and Purification Technol. 24, 497-505, 2001.

Marquez, G. E. Ribeiro, M. J. P Ventura, J. M. and Labrincha, J. A. Ceramics International, v. 30, no.1, 111-119, 2004.

Monser, L.; Amor, M. B.; Ksibi, M. Chemical Engineering and Processing. 38, 267-271, 1999.

Netzer, A.; Hughes, D. E. Water Research. 18, 327-933, 1984.

Oliveira, E. A.; Montanher, S. F.; Andrade, A. D.; Nobrega, J. A. and Rollemberg, M. C. Process Biochemistry, v. 40, no.11, 3485-3490, 2005.

Seeling, O. Processo de reciclagem de resíduos de catalisador de níquel. Documento interno – Recimepar Ind. e Com. de Sais Metálicos, 2000.

Tandel, M. A. And Oza, B. N. Asian Journal of Chemistry, v. 17, no.1, 415-422, 2005.