

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
COORDENAÇÃO DE QUÍMICA
CURSO DE BACHARELADO E LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**DENISE WERMUTH
ELIZANE SENHORATTI DA SILVA**

**RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE
NÍQUEL ORIUNDOS DE AULAS PRÁTICAS NO LABORATÓRIO
DE QUÍMICA DA UTFPR**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PATO BRANCO

2013

DENISE WERMUTH
ELIZANE SENHORATTI DA SILVA

**RECUPERAÇÃO E RECRISTALIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE NÍQUEL
ORIUNDOS DE AULAS PRÁTICAS NO LABORATÓRIO DE QUÍMICA
DA UTFPR**

Trabalho referente ao Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial para a conclusão do Curso Bacharelado em Química – habilitação bacharelado da UTFPR – Campus Pato Branco.

Professor Orientador: Dr^a. Elidia A. Vetter Ferri.

Professor Co – Orientador: Dr^a Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Pato Branco
2013

FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **“Recuperação e Recristalização de Resíduos de Níquel oriundos de aulas práticas no laboratório de Química da UTFPR”** foi considerado APROVADO conforme ata nº 1.11 de 2013.

Fizeram parte da banca os professores.

Dr^a. Elidia A. Vetter Ferri.
Orientador

Dr^a Cristiane Regina Budziak Fukamachi
Co-Orientador

Dr^a Raquel Dalla Costa da Rocha

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar aos meus pais, Pedro Jacó Wermuth e Dejanir Wermuth pelo apoio incansável, pela compreensão, carinho, conselhos; às minhas filhas Marcela e Gabriela pela paciência e amor incondicional; ao meu esposo Leonel por acreditar e incentivar na concretização dos sonhos, e sonhá-los juntos; aos meus irmãos pelo apoio, incentivo; às minhas amigas, colegas e professores por acreditarem e incentivarem a conclusão desse trabalho.

Agradeço a Deus por toda força e paz nos momentos que mais precisei. Agradeço aos meus pais Ozair Gomes da Silva (*in memória*) e Maria Antônia Senhoratti da Silva por todo apoio e incentivo, aos meus irmãos pelo carinho, ao namorado Rafael por todo apoio dado principalmente nos últimos anos de graduação e também por todos os momentos que me ajudou a superar, sempre me dando a maior força possível, com palavras de carinho e incentivo mesmo estando longe. Aos amigos pela paciência e carinho e compreensão, aos colegas e por toda a caminhada acadêmica, companheirismo e paciência.

Agradecemos a nossa orientadora Elídia A. V. Ferri pela confiança e compreensão que foram essenciais a concretização deste trabalho, a co-orientadora Cristiane R. B. Fukamachi por toda ajuda para a concretização do mesmo.

Agradeço aos estágios e responsáveis pelos laboratórios de Química, ao laboratório de Solos e a Central de Análises por toda a ajuda prestada enquanto realizávamos os testes deste trabalho.

RESUMO

WERMUTH, Denise. SILVA, Elizane S. Recuperação e recristalização de resíduos de níquel oriundos de aulas práticas no laboratório de química da UTFPR, Campus Pato Branco, Paraná. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

O presente trabalho teve como objetivo testar duas metodologias para recuperação de resíduos de níquel oriundos de aulas práticas de química e transformá-los em cloreto de níquel. A primeira metodologia consiste em precipitar o resíduo com variação de pH e a segunda em precipitar o níquel com dimetilgloxima, calcinar e reagir com ácido clorídrico pra obtenção do cloreto de níquel. Verificou-se que as amostras rotuladas como resíduos de níquel apresentaram por fotometria de chama a presença de zinco, cobre e manganês, não sendo possível a recuperação do níquel em forma de cloreto de níquel para reaproveitamento em aulas práticas do curso de química, pois ambos os metais presentes tendem a precipitar na mesma faixa de pH do níquel, bem como presume-se a presença de vários ligantes no resíduo. O precipitado obtido pela segunda metodologia quando analisado e comparado com o padrão de cloreto de níquel por infravermelho, não apresentou similaridade confiável, revelando que possivelmente o padrão esteja contaminado e o produto obtido não corresponda ao cloreto de níquel.

Palavras-chave: Níquel. Dimetilgloxima. Precipitação. Resíduos.

ABSTRACT

WERMUTH, Denise. SILVA, Elizane S. Recovery and recrystallization of nickel waste arising from practical classes in chemistry lab UTFPR campus Pato Branco, Paraná. 2013. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Pato Branco, 2013.

This study aimed to test two methods for recovering nickel waste arising from practical classes in chemistry and turn them into nickel chloride. The first method consists in precipitating the residue with pH change in the second precipitate with nickel dimethylglyoxime, calcined and react with hydrochloric acid to obtain nickel chloride. It was found that samples labeled as waste nickel by flame photometry showed the presence of zinc, copper and manganese, it is not possible to recover the nickel in form of nickel chloride for reuse in the course classes of chemistry, because both the metals tend to precipitate present in the same pH range for nickel, presumably as well as the presence of multiple ligands in the waste. The precipitate obtained by the second method when analyzed and compared with standard infrared nickel chloride, showed no similarity reliable, revealing that the pattern is possibly contaminated and the product obtained does not correspond to nickel chloride.

Keywords: Nickel. Dimethylglyoxime. Precipitation. Residues.

“Bom mesmo é ir à luta com determinação.
Abraçar a vida e viver com paixão.
Perder com classe e vencer com ousadia.
Pois o triunfo pertence a quem mais se atreve,
e a vida é muito para ser insignificante.”

Charles Chaplin

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	12
2.	OBJETIVOS	13
2.1.	OBJETIVO GERAL	13
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3.	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1.	NÍQUEL	14
3.2.	TOXIDADES DO NÍQUEL	14
3.3.	RESÍDUOS DE NÍQUEL	15
3.4.	IMPACTOS NO MEIO AMBIENTE	17
3.5.	COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	18
3.5.1	Natureza do ligante	19
3.5.2	Complexos de Níquel	19
3.6.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$	20
3.7.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Ni}(\text{EN})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	21
3.8.	PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS	22
3.9.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM SULFETO DE AMÔNIO	22
3.10.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO	23
3.11.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO	24
3.12.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA	24
3.13.	METODOLOGIAS PARA RECUPERAÇÃO DO NÍQUEL	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1.	PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS POR MUDANÇA DE PH	27
4.2.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA	29
4.3.	ANÁLISES DOS PRECIPITADOS E SOLUÇÕES	30
4.3.1	Teste de Solubilidade dos precipitados	30
4.3.2	Caracterização de precipitado por Infravermelho	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1.	PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS POR MUDANÇA DE PH	33
5.2.	PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA	38
5.3.	ANÁLISES DOS PRECIPITADOS E SOLUÇÕES	42
5.3.1	Teste de Solubilidade dos precipitados	42
5.3.2	Caracterização dos precipitados por Infravermelho	44
6.	CONCLUSÃO	46
7.	REFERÊNCIAS	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Concentração inicial de íons.	33
Tabela 2: pH de precipitação das amostras.	38
Tabela 3: Resultados de solubilidade em diferentes solventes obtidos nas etapas (1A) – Amostra 1 – Etapa A; (1B) - Amostra 1 –Etapa B; (1C) Amostra 1 – Etapa C.	43
Tabela 4: Resultados de solubilidade em diferentes solventes obtidos nas etapas (2A) – Amostra 2 – Etapa A; (2B) – Amostra 2 – Etapa 2; (2C) - Amostra 2 –Etapa C; (2D) Amostra 2 – Etapa D; (2F) – Amostra 2 – Etapa F	43
Tabela 5: Solubilidade para os padrões de cloreto de níquel, sulfato de cobre e sulfato de manganês.	43

LISTA DE FLUXOGRAMA

Fluxograma 1: Processo de precipitação da amostra 1.	28
Fluxograma 2: Processo de precipitação da amostra 2.	29

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Coloração inicial dos resíduos com compostos de Níquel.	32
Figura 2: Precipitados da Etapa A: (1A) - Amostra 1: coloração verde escuro; (2A) - Amostra 2: coloração verde esmeralda; , (2A') - Amostra 2': coloração verde claro (pó em torno dos cristais).	35
Figura 3: Precipitado de coloração castanho da Amostra 1, etapa B. Precipitado de coloração verde da Amostra 2, etapa B.	35
Figura 4: Precipitado de coloração verde amarelado da Amostra 1, etapa C. Precipitado verde da Amostra 2, etapa C.	36
Figura 5: Precipitado da Amostra 2, etapa D.	36
Figura 6: Precipitado da amostra 2, etapa E.	37
Figura 7: Reação da Dimetilglioxima com a Amostra 1 de coloração avermelhada: Amostra 2 com formação de duas fases.	39
Figura 8: Precipitado vermelho e solução verde após a filtração da amostra 2.	40
Figura 9: Alíquotas retiradas após cada etapa de precipitação da amostra 2 com dimetilglioxima.	41
Figura 10: Amostra 2 líquida obtida por calcinação e reação de HCl com precipitado de dimetilglioxima: Amostra 2 sólida obtida após aquecimento e total evaporação da amostra 2 líquida.	42
Figura 11: Infravermelho do padrão cloreto de níquel e da amostra obtida por precipitação com dimetilglioxima.	44

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios ambientais atualmente está direcionado ao controle indiscriminado da poluição mundial. O uso de recursos naturais de forma descontrolada apresenta sérias consequências ao meio ambiente fazendo com que muitos países desenvolvidos ou em desenvolvimento, reconheçam que é preciso buscar alternativas para promover o crescimento econômico, porém garantir a preservação e reestruturação do meio ambiente (GERBASE, 2006).

Não é novidade para a sociedade acadêmica que os resíduos químicos que contêm metais pesados bem como sais de níquel (II), compostos aromáticos, cromo (VI) entre outros são compostos cancerígenos e podem trazer sérias consequências quando despejados de forma incorreta, pois poluem o solo e as águas em forma hidrossolúveis (AFONSO, 2003).

Um tema discutido mundialmente em universidades e centros de pesquisa é a destinação de resíduos laboratoriais. Diante a preocupação com o desenvolvimento sustentável e para garantir a continuidade das pesquisas e trabalhos na área de química, os principais centros de pesquisa vêm buscando alternativas para a continuidade das pesquisas visando a preservação do meio ambiente (NOLASCO, 2006).

Uma das dificuldades encontradas para o tratamento de resíduos é devido a variedade e complexidade em sua composição, sendo necessária uma metodologia específica para o tratamento de determinado resíduo (AFONSO, 2003).

Diante de tantas preocupações a cerca do descarte incorreto de resíduos provenientes de aulas práticas do curso de química, este trabalho tem por objetivo propor uma metodologia para recuperar e recristalizar o níquel de resíduos para reutilizá-lo em outras aulas experimentais.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver uma metodologia para a recuperação de níquel, provenientes de resíduos de laboratório.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o processo de recuperação e recristalização do níquel para reaproveitamento em aulas práticas.
- Propor o tratamento de níquel para futuro projeto de gerenciamento de resíduos do Laboratório de Química da UTFPR.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. NÍQUEL

O níquel é um metal branco-prateado, dúctil, maleável, peso específico $8,5 \text{ g cm}^{-3}$, dureza escala de Mohs 3,5; tem seu ponto de fusão em aproximadamente 1.453° C , calor de fusão 68 cal g^{-1} , peso atômico $58,68 \text{ g mol}^{-1}$, possuindo grande resistência mecânica à corrosão e à oxidação; o sistema de cristalização é isométrico; número atômico 28. Os minerais de níquel são a pentlandita $[(\text{Fe},\text{Ni})_9\text{S}_8, 10\text{-}45\% \text{ de Ni}]$, a garnierita $[(\text{Ni},\text{MG})_6 [(\text{OH})_6\text{Si}_4\text{O}_{11}] \text{H}_2\text{O}, \text{ até } 25\% \text{ de Ni}]$ e a nicolita (NiAs, 44% de Ni). De acordo com o mineral presente, os minérios são classificados em sulfetos, silicatos (ABREU, 1962).

O metal é muito usado sob a forma pura, para fazer a proteção de peças metálicas, pois oferece grande resistência à oxidação. Suas principais aplicações são em ligas ferrosas e não ferrosas para consumo no setor industrial, em material militar, em moedas, em transporte/aeronaves, em aplicações voltadas para a construção civil e em diversos tipos de aços especiais, altamente resistentes à oxidação, como os aços inoxidáveis, bem como em ligas para a fabricação de ímãs (metal Alnico), em ligas elétricas, magnéticas e de expansão, ligas de alta permeabilidade, ligas de cobre-níquel, tipo níquel-45, e em outras ligas não ferrosas. A niquelagem de peças é feita por galvanoplastia, usando banhos de sais de níquel (RUSSEL, 1994).

O óxido de níquel é geralmente usado como catalisador em diversos processos industriais e, nas quais os sais, como sulfato é o mais empregado, destinando-se principalmente para banhos de niquelagem, que é realizado através da galvanoplastia usando banhos de sais de níquel (SILVA, 2001).

3.2. TOXIDADES DO NÍQUEL

Para Jardim (1998), o descarte indiscriminado de resíduos provenientes de aulas e/ou projetos de pesquisa têm chamado a atenção de centros de pesquisa, universidades e instituições de ensino. Descarte inadequado de resíduos potencializa a contaminação do solo e mananciais, acarretando graves danos ao meio ambiente e aos seres vivos (DEL PIERO, 2008).

Silva (2006) nos diz que os sais de níquel não são absorvidos pela pele em quantidades suficientemente tóxicas, entretanto, a dermatite (uma reação de sensibilização da pele) é o efeito mais comum causado pela exposição direta ao metal. Mas alguns compostos de níquel, como a carbonila de níquel que é o mais tóxico, já foi comprovadamente cancerígeno e possui um nível máximo de tolerância da ordem de 1 ppb. Além de ser facilmente absorvido pela pele. A exposição a este composto, a uma concentração atmosférica de 30 ppm, por cerca de meia hora, é letal. Este composto é formado em um ambiente em que a temperatura seja maior que 100 °C, na presença de monóxido de carbono. A fumaça do cigarro possui quantidades relativamente grandes da carbonila de níquel e, no caso de um fumante assíduo, tem-se o cenário de uma exposição crônica ao composto em níveis suficientes para o desenvolvimento do câncer (SILVA, 2006).

Na urina há a eliminação de níquel caso haja uma contaminação, sendo comprovada a contaminação por meio de um exame de urina onde a concentração de 0,5 ppm é considerada crítica (SILVA, 2006).

A Legislação Brasileira, através da Resolução CONAMA nº 430 de 13 de maio de 2011, estabelece limites máximos para a emissão de níquel em efluentes aquosos, sendo o valor de 2,0 mg L⁻¹ (BRASIL, 2011).

Sendo uma exposição aguda de níquel, comprovada por exames e acompanhado por um médico, indica-se a administração de um medicamento que contenha um agente ligante como o dietil-ditiocarbamato, que captura o metal, podendo minimizar os efeitos de contaminação (SILVA, 2006).

3.3. RESÍDUOS DE NÍQUEL

Em 1990 começou a ser discutido o gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa no Brasil, sendo de grande importância para as

grandes instituições geradoras de resíduos, incluindo as Universidades (AFONSO, 2003).

Como as indústrias são as maiores geradoras de resíduos químicos (em termos de periculosidade e volume) e com a maior parcela estão concentradas no estado de São Paulo, considerada a região mais industrializada do país. De acordo com a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos (ABETRE) são gerados cerca de 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos anualmente no país e apenas uma pequena parte de 22% recebe tratamento adequado (LEVADA, 2008).

Para conscientizar os geradores de resíduos e aumentar a quantidade de resíduos tratados, as grandes indústrias vêm fazendo parceria com instituições de ensino onde têm procurado desenvolver programas de gestão e gerenciamento de resíduos (LEVADA, 2008).

Kraemer (2005) nos diz que muitos metais e produtos químicos não são naturais, nem biodegradáveis. Em consequência, quanto mais se enterram os resíduos, mais os ciclos naturais são ameaçados, e o ambiente se torna poluído. Desde os anos 50, os resíduos químicos e tóxicos têm causado desastres cada vez mais frequentes e sérios. Atualmente, há mais de 7 milhões de produtos químicos conhecidos, e a cada ano outros milhares são descobertos. Isso dificulta, cada vez mais, o tratamento efetivo do resíduo.

A destinação, tratamento e disposição final de resíduos devem seguir a Norma 10.004 da Associação Brasileira de Normas Técnicas que classifica os resíduos conforme as reações que produzem quando são colocados no solo (ASSOCIAÇÃO..., 2004).

- Perigosos (Classe 1- contaminantes e tóxicos);
- Não-inertes (Classe 2 - possivelmente contaminantes);
- Inertes (Classe 3 – não contaminantes).

Para resíduos das classes 1 e 2 devem ser tratados e destinados em instalações apropriadas para tal fim. Os aterros industriais precisam de mantas impermeáveis e com diversas camadas de proteção para evitar a contaminação do solo e das águas, além de instalações preparadas para receber o lixo industrial e hospitalar, normalmente operados por empresas privadas, seguindo o conceito do poluidor-pagador (KRAEMER, 2005).

As indústrias responsáveis pela maior produção de resíduos perigosos são as metalúrgicas, indústrias de equipamentos eletro-eletrônicos, fundições, indústrias químicas e a indústria de couro e borracha. Sendo que muitas delas estão em áreas urbanas onde dão disposição final inadequada de resíduos industriais, comprometendo a qualidade ambiental e de vida da população (KRAEMER, 2005).

O Brasil possui legislação e normas específicas para tratamento de resíduos industriais. A Constituição Brasileira, Artigo 225, dispõe sobre a proteção ao meio ambiente; a Lei 6.938/81 estabelece a Política Nacional de Meio Ambiente; também a Lei 6.803/80, dispõe sobre as diretrizes básicas para o zoneamento industrial em áreas críticas de poluição. As resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 257/263 e 258, fala sobre pilhas, baterias e pneumáticos e, onde é amplamente tratada nos Capítulos 19, 20 e 21 da Agenda 21 (Rio-92) (KRAEMER, 2005).

Kraemer (2005) em sua pesquisa ainda nos diz que o governo federal, através do Ministério do Meio Ambiente – MMA e Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis – IBAMA está desenvolvendo projeto para caracterizar os resíduos industriais através de um inventário nacional, para traçar e desenvolver uma política de atuação, visando reduzir a produção e destinação inadequada de resíduos perigosos.

Com a aprovação da Lei de Crimes Ambientais, no início de 1998, na qual estabelecem pesadas sanções para os responsáveis pela utilização inadequada de resíduos, as empresas que prestam serviços na área de resíduos sentiram certo crescimento do mercado – teve aumento de 20% na demanda por serviços logo após a promulgação da lei – mas tal aceleração foi contida com a emissão da Medida Provisória que ampliou o prazo para que as empresas se adequassem à nova legislação (KRAEMER, 2005).

3.4. IMPACTOS NO MEIO AMBIENTE

Segundo Afonso (2003), a falta de gerenciamento de resíduos gerados em universidades promovem impactos ao meio ambiente, exposição dos alunos ao risco de contaminação bem como desperdício de reagentes nos laboratórios. Apesar de

todos os riscos envolvidos em um descarte impróprio dos resíduos gerados, não se tem um órgão fiscalizador que exija um descarte adequado ou um processo de reciclagem de materiais poluentes.

Diante de todos os problemas relacionados pelo descarte indiscriminado de resíduos provenientes de aulas em universidades, algumas instituições de ensino vêm implantando um sistema de gerenciamento e tratamento de resíduos. O sistema de gerenciamento faz com que alunos, professores e funcionários se conscientizem e contribuem para um descarte correto dos resíduos (AFONSO, 2003).

3.5. COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

Na química de coordenação o termo complexo é utilizado para representar um íon central ou átomo metálico rodeado por um conjunto de ligantes, onde, os ligantes podem ser um íon ou uma molécula que podem possuir existência independente. Na química o significado de compostos de coordenação é utilizado para designar um composto iônico onde há um complexo em pelo menos um dos íons ou um complexo neutro (SHRIVER, 2008).

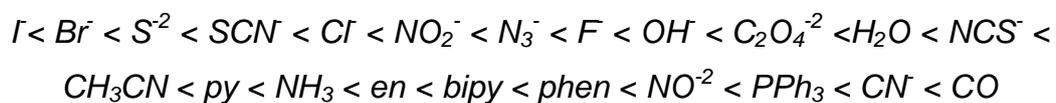
A formação de um complexo dá-se pela combinação de ácidos e bases de Lewis, onde o átomo ou íon metálico central chamado de átomo receptor é um ácido de Lewis e os ligantes são bases de Lewis também chamado de átomo doador, pois ele doa elétrons para a ocorrência da ligação. É chamada de compostos de coordenação a ligação entre vários ácidos e bases de Lewis que constituem uma molécula. Os compostos de coordenação também podem ser chamados de complexos metálicos quando os ácidos de Lewis forem metais de transição (SHRIVER, 2008).

A formação de complexos metálicos ocorre pela interação de um complexo com um ânion, resultando em um composto neutro. Para que ocorra a formação de um complexo metálico, os metais são íons que possuem orbitais suficientes para acomodar os elétrons dos ligantes que são bases e possuem grande quantidade de elétrons. Os metais de transição d e f são os mais comuns na formação de complexos (SHRIVER, 2008).

3.5.1 Natureza do ligante

A natureza do ligante tem grande influência no desdobramento do campo ligante, indicando diferentes cores para os complexos. Os ligantes que provocam apenas um pequeno grau de desdobramento no campo cristalino são designados ligantes de campo fraco e os ligantes que provocam um grande desdobramento são denominados de campo forte. Os ligantes mais comuns podem ser dispostos em ordem crescente em relação ao grau de desdobramento no campo cristalino. A sequência permanece praticamente constante para os diversos metais e é denominada série espectroquímica (LEE, 1999).

Para organizar os ligantes em relação a sua energia de transição, foi organizada uma série espectroquímica, onde os ligantes foram colocados em ordem crescente de energia. A série espectroquímica apresenta o ligante I^- como o de menor energia (campo fraco) e o CO como o de maior energia (campo forte) (LEE, 1999).



3.5.2 Complexos de Níquel

Para se desenvolver um estudo a cerca do elemento químico níquel, é preciso saber sobre a sua natureza química. O níquel apresenta a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8 4s^2$ e é um metal de transição (UNESP, 2012).

O níquel forma complexos com 6 estados diferentes de oxidação que varia de -1 à +4. Alguns compostos formados pelo níquel conforme estados de oxidação são: No estado de oxidação -1: $[Ni_2(CO)_6]^{2-}$ No estado de oxidação 0: $Ni(CO)_4$; No estado de oxidação 1: $NiBr(PPh_3)_3$; No estado de oxidação 2: $[NiCl_4]^{2-}$; $[Ni(CN)_5]^{3-}$; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$; No estado de oxidação 3: $NiBr_3(PEt_3)_2$; $[NiF_6]^{3-}$ e no estado de oxidação 4: $[NiF_6]^{2-}$ (PINTO, 2011).

Os complexos apresentam coloração específica dependente do tipo de ligante. No caso da formação do complexo octaédrico $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a coloração é verde, essa coloração também é característica de outros sais hidratados de níquel. No caso de sais anidros, a coloração passa de verde para amarela (LEE, 1999).

Na química do níquel, o estado de oxidação que mais predomina é o (II), sendo também no estudo de complexos o mais complicado, pois as estruturas geométricas são distintas conforme o tipo de ligação que ocorre, podendo formar complexos octaédricos, quadrados planares, pirâmide de base quadrada, tetraédricas, bipirâmides trigonais e também tetraédricas. As maiores ocorrências na formação geométrica são de complexos quadrados planares e octaédricos (LEE, 1999).

Alguns complexos de níquel apresentam estruturas características com o tipo de ligante. Um exemplo são complexos formados com etilenodiamina e com amônia, onde todos os complexos formados com esses ligantes são octaédricos e geralmente apresentam coloração azul. Outra característica é que geralmente esses complexos são paramagnéticos. Outros complexos de níquel podem apresentar outra estrutura, um exemplo é com o CN^- , um ligante de campo forte que apresenta uma estrutura quadrado planar e diamagnético, pois os seus elétrons durante o processo de complexação são forçados a se emparelharem (LEE, 1999).

3.6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$

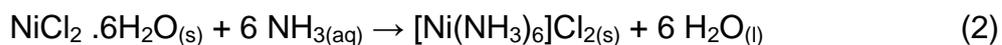
Em instituições de ensino superior de química o estudo de complexos de níquel geralmente é aprofundado em aulas práticas, onde se faz a síntese e caracterização de complexos. Um dos experimentos realizados em laboratório consiste em formar um complexo a partir de outros, mostrando que é possível deslocar um ligante e substituí-lo por outro (AYALA, 2003).

Um exemplo de uma reação de substituição é a formação do hexaaminoníquel (II) que se dá pela adição de solução de amônia em um complexo octaédrico de coloração verde o $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, onde as moléculas de água são substituídas pelas de amônia. O complexo não muda a sua estrutura, continua sendo um complexo octaédrico. A reação não é limitada só ao ligante amônia, mas

sim a outras moléculas neutras como a etilenodiamina ou ânions como o OH⁻, Cl⁻ entre outros. A reação pode ser representada na Equação 1 (AYALA, 2003).



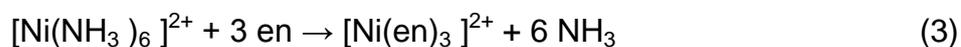
A obtenção do complexo de cloreto de hexaminoníquel (II) é feita pela reação entre o cloreto de níquel (II) hidratado de coloração verde com uma solução de amônia concentrada que resulta em cristais de coloração azul-violeta. O complexo formado apresenta estrutura cúbica cristalina insolúvel em éter, amônia concentrada e álcool etílico, porém solúvel em solução aquosa de amônia e também em água. O processo é reversível, pois esse complexo frente ao aquecimento libera a amônia e o complexo se desfaz originando o cloreto de níquel (II) anidro, pois a água também evapora. O sólido resultante do aquecimento apresenta coloração verde. A Equação 2 representa a reação no processo de obtenção do complexo de cloreto de hexaminoníquel (II) (AYALA, 2003).



3.7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO [Ni(en)₃]Cl₂ · 2H₂O

A reatividade dos complexos na substituição de ligantes pode variar, ou seja, alguns complexos trocam de ligantes rapidamente e são chamados de complexos lábeis, e os que trocam lentamente de inertes.

O íon níquel (II) forma com a etilenodiamina o complexo [Ni(en)₃]²⁺ que comparado com o complexo [Ni(NH₃)₆]²⁺ é 10 vezes mais estável. Isso porque a etilenodiamina é um ligante bidentado, e o efeito quelato apresenta maior estabilidade no complexo, pois possui mais sítios de coordenação disponíveis se comparado com um ligante monodentado. Por isso, a etilenodiamina é capaz de deslocar a amônia, apesar de esses ligantes apresentarem semelhanças quanto a sua basicidade nos átomos de nitrogênio (Equação 3) (AYALA, 2003).



O deslocamento da amônia é devido a maior entropia do sistema quando há a presença da etilenodiamina coordenada. Sabendo-se que a etilenodiamina desloca a amônia, para obter-se o complexo $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, faz-se a reação entre uma solução de cloreto de hexaaminoníquel (II) e etilenodiamina concentrada. A equação da reação pode ser observada na Equação 4 (AYALA, 2003).



3.8. PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS

O estudo das precipitações químicas dos metais é imprescindível para se desenvolver um processo de reciclagem ou recuperação de resíduos químicos. As reações de precipitação de metais exigem conhecimentos da química clássica (AFONSO, 2003).

Os metais precipitam-se em forma de hidróxidos metálicos, e a ocorrência da precipitação dá-se pelo ajuste do pH para que a reação ocorra. Uma grande dificuldade de precipitar determinado metal ocorre quando a solução possui diversas espécies metálicas, pois alguns metais apresentam semelhanças uns com os outros em relação as curvas de solubilidade *versus* pH (GIORDANO, 2011).

3.9. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM SULFETO DE AMÔNIO

Para a recuperação do níquel proveniente de aulas práticas laboratoriais, é preciso um estudo sobre as formas de precipitação do metal em questão. A dificuldade para determinar uma metodologia para o processo de recuperação torna-se mais complicado quando não se sabe quais são as espécies ligantes do níquel no resíduo a ser tratado (UNESP, 2010).

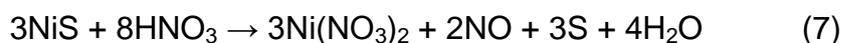
Em seguida serão apresentadas algumas formas de precipitação químicas do níquel, a primeira é com sulfeto de amônio. A equação da reação de precipitação pode ser observada na Equação 5 (UNESP, 2010).



A reação do cloreto de níquel com sulfeto de amônio forma em soluções neutras um precipitado preto que em excesso de reagente impede uma filtração eficiente, pois apresenta aspecto coloidal de coloração marrom devido a formação de grande quantidade de cloreto de amônio, um dos fatores que impedem a precipitação. Mas, ao se acidificar fracamente a solução coloidal com ácido acético e aquecê-lo a solução coagula e então é possível recolher em filtro. Em seguida observa-se a equação da reação do cloreto de níquel com o sulfeto de amônio (Equação 6) (UNESP, 2010).

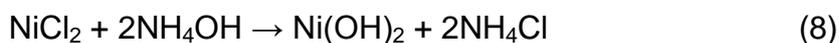


Para solubilizar o sulfeto de níquel adiciona-se ácido nítrico concentrado a quente. Em ácido acético e em ácido clorídrico diluído a frio o precipitado não se desfaz (Equação 7) (UNESP, 2010).

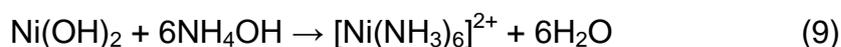


3.10. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM HIDRÓXIDO DE AMÔNIO

Ocorre a precipitação do níquel em presença de hidróxido de amônio. A reação do cloreto de níquel com o hidróxido de amônio forma um precipitado verde de sal básico de hidróxido de níquel, conforme Equação 8.

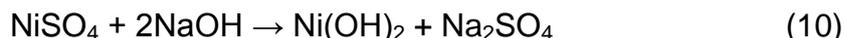


Ao adicionar excesso de hidróxido de amônio o precipitado se desfaz e ocorre a formação de compostos complexos amoniacais de níquel (Equação 9) (UNESP, 2010).



3.11. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO

A reação entre o sulfato de níquel com hidróxido de sódio forma um precipitado verde de hidróxido de níquel, Equação 10. Ao adicionar excesso de reagente o precipitado não solubiliza (UNESP, 2010).

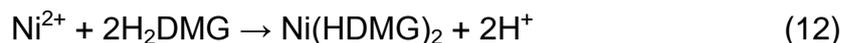


Ao se adicionar solução de hidróxido de amônio ou solução de sais de amônio ao precipitado, esse se desfaz formando uma solução de íons complexos de coloração azul esverdeado. No caso da adição do precipitado em solução de hipoclorito de sódio, ocorre a oxidação do hidróxido níqueloso formando hidróxido níquelico de coloração preta (Equação 11) (UNESP, 2010).



3.12. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA

A fórmula molecular da dimetilglioxima é $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ e reage como um diácido fraco. O precipitado de níquel dimetilglioxima é obtido em solução diluída e fracamente alcalinizada com solução de hidróxido de amônio. O aumento da temperatura favorece a formação do precipitado que apresenta coloração vermelha (Equação 12) (UNESP, 2010).



Existem algumas espécies metálicas que podem interferir na reação quando estão em concentração de aproximadamente 10 vezes maior que o níquel. Os interferentes podem ser o ferro, bismuto e o cobalto. Utiliza-se como inibidor dos interferentes a adição de um tartarato (UNESP, 2010).

Segundo BACCAN (2001), o pH para a precipitação de íons níquel (II) com a dimetilglioxima é entre 5 e 9. Ocorre quando o níquel desloca um próton de um grupo oxima em cada molécula de dimetilglioxima, mas é complexado através de pares de elétrons dos quatro nitrogênios e não com os elétrons do oxigênio.

3.13. METODOLOGIAS PARA RECUPERAÇÃO DO NÍQUEL

Partindo-se de informações obtidas do Yoskito (2004) de que a coloração apresentada pelo resíduo contendo níquel seja azul piscina e possa vir a ser proveniente de aulas práticas do estudo de síntese e formação de complexos de cloreto de hexaminoníquel (II) e na formação de outro complexo pelo deslocamento da amônia pela adição de uma solução concentrada de etilenodiamina, tem-se um ponto de partida para desenvolver uma metodologia de recuperação do níquel em forma de cloreto de níquel anidro para reaproveitamento em aulas práticas, pois ambos os complexos são octaédricos e apresentam coloração azul característico, que varia conforme a concentração dos ligantes.

Com as informações obtidas, uma metodologia proposta para a recuperação do níquel em forma de cloreto de níquel anidro, que é utilizado como matéria prima para o desenvolvimento de aulas práticas de formação de complexos, consiste em retirar uma alíquota do resíduo, medir seu pH, observar atentamente sua coloração e aquecer em chapa aquecedora com controle de temperatura em uma capela. No decorrer do processo, será monitorado o pH e a mudança de coloração da solução, o que trará informações quanto a liberação da amônia, dessa forma, pode-se observar a diminuição da concentração da amônia na solução pela mudança de coloração, que tende ao azul claro, bem como pode-se testar a solução com um reagente de Nessler. Conforme diminuição da amônia pelo processo de evaporação será adicionada lentamente uma solução de aproximadamente $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ de hidróxido de sódio para que ocorra a precipitação do hidróxido de níquel (YOSKITO, 2004).

Há grande influência da temperatura e do pH na formação de precipitados, pois a solubilidade do precipitado aumenta com o aumento da temperatura, bem como a adição de ácidos geralmente terá um efeito de solvente (VOGEL, 2002).

Seguindo a série espectroquímica onde é possível observar que na formação do complexo de cloreto de hexaminoníquel (II), a amônia substitui as moléculas de água, e a etilenodiamina desloca a amônia, pois possui maior energia de transição, então, para a substituição dos ligantes de amônia, não será possível somente com a adição de um ligante OH^- , por isso será necessária a expulsão da amônia via aquecimento, para então adicionar a solução de hidróxido de sódio (LEE, 1999).

Quando ocorrer a total precipitação, o precipitado deve ser filtrado e adicionado uma solução de ácido clorídrico para a formação do cloreto de níquel. A solução deverá ser aquecida até a obtenção de um sólido de coloração esverdeada, sendo essa a cor característica do cloreto de níquel (YOSKITO, 2004).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O presente trabalho foi desenvolvido na Universidade Tecnológica Federal do Paraná - campus Pato Branco no Laboratório de Química e Central de Análise, com o objetivo de propor uma metodologia para tratar resíduos contendo níquel, oriundos de aulas práticas do curso superior de Bacharelado em Química Industrial.

Fez-se um levantamento da quantidade de resíduos que continham níquel e a quantidade de resíduos de níquel gerados no período de 1 (um) ano. A partir dos resíduos encontrados, retirou-se uma alíquota de cada resíduo e testou 2 (duas) metodologias para a recuperação de níquel.

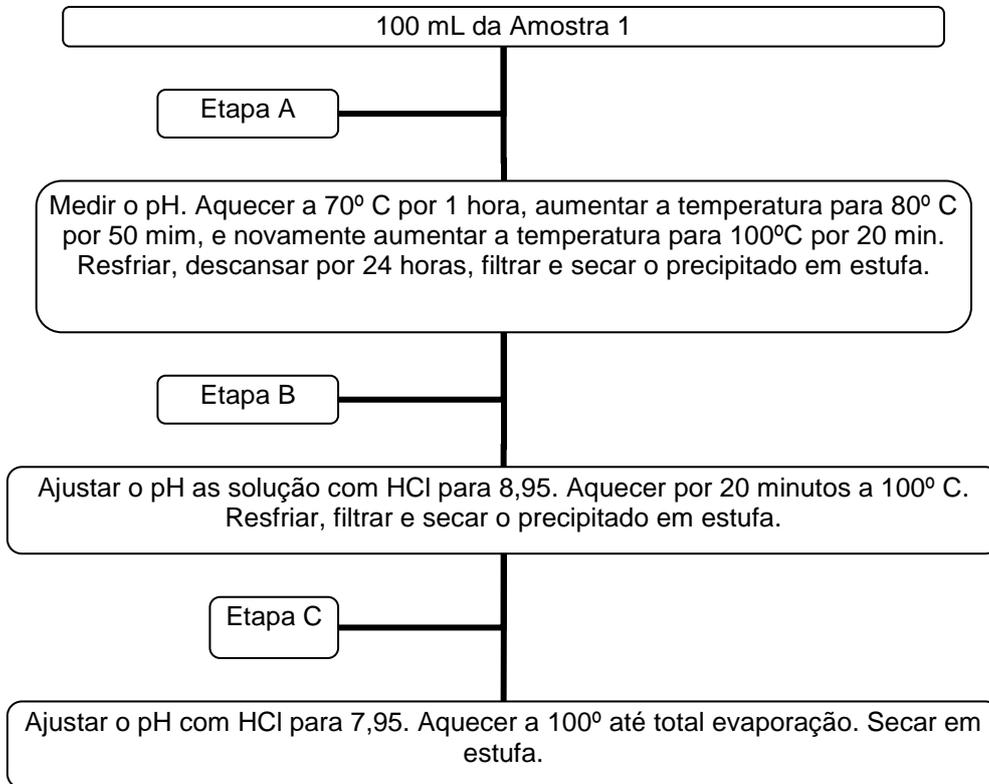
Retirou-se uma amostra de cada resíduo, onde foram levados para análise em Absorção atômica marca GBC, modelo AVANTA no Laboratório de Solos para verificar se apresentavam outros íons metálicos nos resíduos e suas respectivas concentrações.

4.1. PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS POR MUDANÇA DE PH

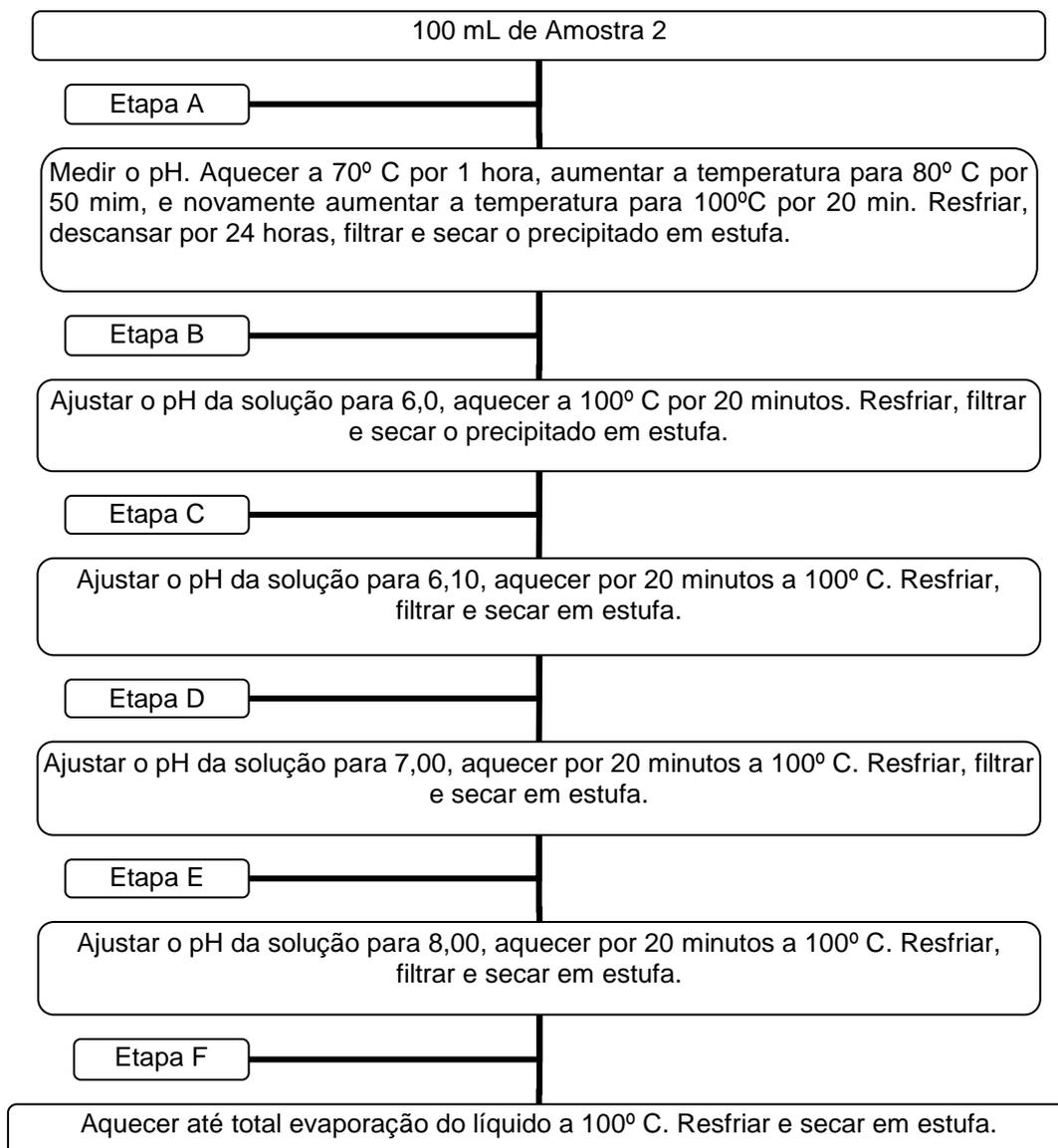
A primeira metodologia testada tratava-se de acompanhar a cristalização do resíduo conforme a calibração do pH da solução. Retirou-se uma alíquota de 100 mL de dois resíduos encontrados no laboratório, rotulados apenas como resíduos de níquel. Verificou-se o pH inicial de ambos e aqueceu até a redução do volume pela metade. Resfriou-se em água corrente, deixou descansar por algumas horas, filtrou e verificou o pH da solução. Os filtrados foram levados para estufa em 40° C por 24 h, e armazenados em embalagens plásticas identificadas. Após verificar o pH das soluções, fez-se o ajuste para ambos os resíduos com ácido clorídrico 0,2 mol L⁻¹ e hidróxido de sódio 0,2 mol L⁻¹. Foram sendo verificadas as precipitações formadas em diferentes pH, com escala de um em um, com o mesmo processo descrito a cima. O pH das soluções variaram de 3 a 9.

A cada precipitação, retirou-se uma alíquota da solução que foi analisada os íons metálicos por Absorção atômica no Laboratório de Solos, podendo assim verificar a possível composição do precipitado formado.

O Fluxograma 1 e Fluxograma 2 mostram os principais passos para a obtenção dos precipitados das amostra em etapas.



Fluxograma 1: Processo de precipitação por pH da amostra 1.



Fluxograma 2: Processo de precipitação por pH da amostra 2.

4.2. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA

A segunda metodologia proposta consistiu-se em precipitar o níquel com uma solução etanoica de dimetilglioixima a 1 %. O método consiste em ajustar o pH das soluções entre 7 e 8 e adicionar pequenas quantidades de solução precipitante. Após a visualização do precipitado realizou-se a filtração em papel filtro. O precipitado formado foi levado para estufa a 35° C por 24 h. Após a secagem completa do precipitado, este foi armazenado em embalagens plásticas. Fez-se

várias vezes o ajuste de pH e a adição de solução de dimetilglioxima até o momento em que as mesmas não apresentaram mais formação de precipitação.

Após a secagem de todos os precipitados, retirou-se 1 g de precipitado e colocou-o em um cadinho de porcelana previamente calcinado em 500° C por 15 minutos e levou-se para mufla à 500° C por 40 minutos. Após a calcinação, deixou em um dessecador esfriar e fez-se a abertura com ácido clorídrico PA em capela.

Deixou-se reagir por (24) horas, e após esse período colocou-se 30 mL de água destilada em um béquer com capacidade de 100 mL e verteu-se a solução do cadinho no béquer com água destilada para que fosse possível realizar a filtração. Filtrou a solução, onde o resíduo no filtro foi descartado e a solução levada para aquecer em chapa aquecedora com agitação magnética por 2 horas em temperatura de aproximadamente 70°C até a evaporação total do líquido. O resíduo obtido por evaporação foi levado para estufa com temperatura de 35° C por 24 h e levado para caracterização em Infravermelho marca Perkin Elmer, modelo Frontier na Central de Análises, onde foi comparado com um padrão de cloreto de níquel puro cedido pelo Laboratório de Química da UTFPR.

4.3. ANÁLISES DOS PRECIPITADOS E SOLUÇÕES

4.3.1 Teste de Solubilidade dos precipitados

Verificou-se a solubilidade dos precipitados obtidos por mudança de pH e por precipitação do níquel com dimetilglioxima com os seguintes reagentes: ácido clorídrico, água, etanol 92,8%, acetona e quando necessário a combinação de dois reagentes. Fez-se o branco de cada diluição para cada precipitado com seu respectivo solvente.

4.3.2 Caracterização de precipitado por Infravermelho

No laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, preparou-se 5 g de Brometo de Potássio (KBr) para empastilhamento das amostras a serem analisadas, pois este não apresenta linhas significativas na absorção do infravermelho. O KBr foi preparado com a moagem em um Gral e pistilo até atingir granulometria bem fina. Feito a moagem, foi colocado em um cadinho de porcelana previamente limpo e levado para mufla por 4 horas a 600° C. Depois, foi retirado da estufa com o auxílio de uma tenaz e levado para um dessecador e deixado esfriar. Novamente feito a moagem e após secagem em estufa a 100° C por 1 hora, repetiu-se esse procedimento duas ou três vezes para a total secagem do KBr. Armazenou-se o KBr em recipiente plástico em dessecador.

Foram preparadas 2 amostras: o padrão de cloreto de níquel e a amostra obtida por precipitação de dimetilglioxima, calcinado e reagido com ácido clorídrico . A proporção de KBr por amostra foi de 100 mg de KBr para 1 mg de amostra.

Após a preparação das pastilhas das amostras, fez-se a análise em Infravermelho marca Perkin Elmer, modelo Frontier na Central de Análises.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Verificou-se que no ano de 2012 foram encontrados estocados aproximadamente 10 L de resíduos identificados como Resíduos de Níquel, com vários compostos de Níquel. Segundo informações dos responsáveis do laboratório, os resíduos estão estocados há muitos anos, provavelmente desde a fundação da Universidade.

Estes estavam armazenados em duas bombonas de plástico no Laboratório N003 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco. Os resíduos são provenientes de aulas práticas do curso superior de Química, Agronomia e Engenharias. Não foi possível identificar quais aulas práticas originaram os resíduos.

Os resíduos contidos nas duas bombonas apresentam colorações e pH diferentes, onde em uma, intitulada como Amostra 1, apresentava coloração com aspecto azul leitoso com pH 9,73 e na Amostra 2 a coloração era verde esmeralda com pH 4,02.

É possível verificar a coloração inicial dos resíduos na Figura 1.

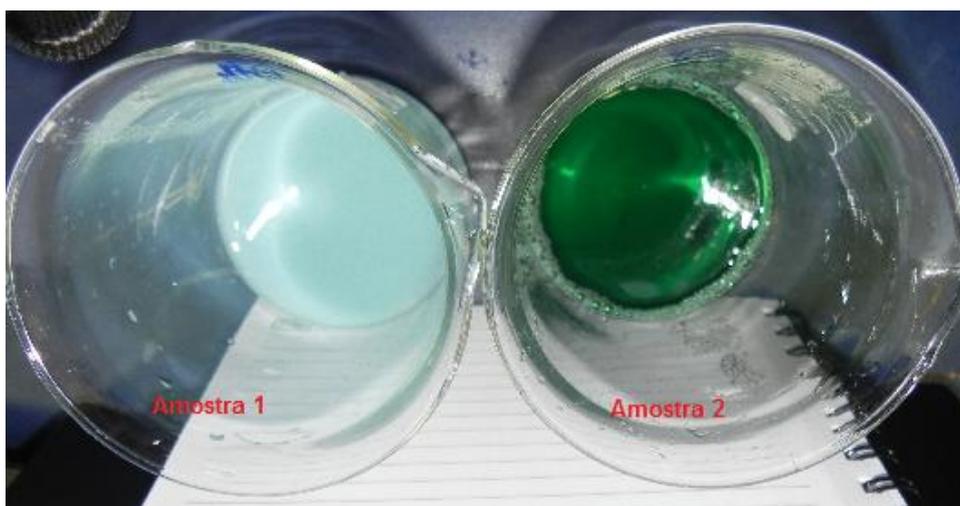


Figura 1: Coloração inicial dos resíduos com compostos de Níquel.
Fonte: Própria.

Retirou-se uma alíquota de cada resíduo os quais foram levados para análise em Absorção atômica marca GBC, modelo AVANTA no Laboratório de Solos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Campus Pato Branco, para verificação da presença de outros íons. O resultado pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1: Concentração inicial de íons.

<i>Íons</i>	<i>Amostra 1 mg/L</i>	<i>Amostra 2 mg/L</i>
Ferro	0,00 mg L ⁻¹	0,00 mg/L
Manganês	1,02 mg L ⁻¹	66,36 mg/L
Zinco	0,15 mg L ⁻¹	2,00 mg/L
Cobre	437,83 mg L ⁻¹	59,54 mg/L

Conforme os resultados apresentados na Tabela 1 foi possível verificar a presença de manganês, zinco e elevada concentração de cobre, com ausência de ferro. Não foi possível verificar a concentração de níquel devido à falta de lâmpada para identificação do mesmo.

Segundo a Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente, o CONAMA, que estabelece condições e padrões para o lançamento de efluentes em corpo receptor, o valor máximo permitido para manganês é de 1,0 mg/L, sendo verificado que na Amostra 1 ultrapassa esse valor, e na amostra 2 é possível verificar grande concentração de manganês dissolvido, muito acima do valor permitido. Para o zinco total, a resolução permite o lançamento em corpo receptor de concentração até 5,0 mg/L, sendo que os valores encontrados para as amostras estão dentro dos limites permitidos. Para o cobre dissolvido, o limite máximo estabelecido é de 1,0 mg/L, e os valores encontrados nas amostras extrapolam, não sendo permitido o descarte diretamente em corpo receptor sem tratamento adequado (BRASIL, 2011).

5.1. PRECIPITAÇÕES QUÍMICAS POR MUDANÇA DE pH

Em dois béqueres com capacidade de 500 mL, colocou-se 100 mL de amostra do resíduo 1 e 100 mL de amostra do resíduo 2, respectivamente. Após uma hora de aquecimento em 70° C em chapa aquecedora com agitação magnética em capela, verificou mudança na coloração da amostra 1, que passou do azul leitoso para um azul mais claro. A amostra 2 não apresentou mudanças. Aumentou-se a temperatura para 80° C por 50 minutos e verificou que a amostra 1 mudou a coloração de azul claro para verde claro e a amostra 2 não apresentou alteração nesse período. Aumentou-se a temperatura para 100° C e após 30 minutos as soluções reduziram o volume para 50 mL, onde a amostra 1 permaneceu verde, porém mais claro que anterior e a amostra 2 não apresentou mudança na coloração. No processo de aquecimento, pode-se verificar cheiro característico de amônia, devido a possíveis ligantes de amônia presentes nos resíduos.

Após a redução do volume dos resíduos, resfriou-os em água corrente mediu novamente o pH que foi de 9,65 para a amostra 1 e 3,03 para amostra 2. Pode-se observar a mudança de pH das soluções frente o aquecimento. Deixou descansar por 24 h. Após 24 h, verificou a formação de precipitados em ambas as amostras.

Etapa A: Filtrou as soluções e obtiveram-se os precipitados que foram secos em estufa a 40° C por 24 h. A amostra 1 apresentou precipitado de coloração verde escuro em forma de pó fino (1A). A amostra 2 apresentou cristais verde esmeralda com a presença de um pó verde bem claro ao redor dos cristais (2A). Ao adicionar água destilada, foi possível remover o pó dos cristais, que foram secos novamente (2A'). Após a filtragem dos resíduos, verificou o pH novamente, sendo que a amostra 1 apresentou pH igual a 9,95 de coloração amarelada e a amostra 2 pH 3,44 com coloração verde. A mudança de pH diante o aquecimento, pode ser relacionada a possível liberação de substâncias da solução. Na Figura 2, é possível observar os precipitados das duas amostras na Etapa A.



Figura 2: Precipitados da Etapa A: (1A) - Amostra 1: coloração verde escuro; (2A) - Amostra 2: coloração verde esmeralda; , (2A') - Amostra 2': coloração verde claro (pó em torno dos cristais).

Fonte: Própria

Etapa B: Ajustou-se o pH da amostra 1 para 6,0 com hidróxido de sódio a 0,2 mol L⁻¹ e da amostra 2 com HCl a 0,2 mol L⁻¹ para 8,95. Aqueceu-se em chapa aquecedora com agitação magnética em temperatura de 100° C por 20 minutos. Resfriou-se em água corrente e deixou descansar por 24 h. Verificou-se o precipitado formado em ambos os resíduos. Filtrou-se os resíduos e secou-se o precipitado. A amostra 1 apresentou precipitado 1B de coloração castanho com forma de agulhas. A solução apresentou pH 8,88. A amostra 2 apresentou coloração verde claro. O pH da solução foi de 5,99 (Conforme Figura 3).

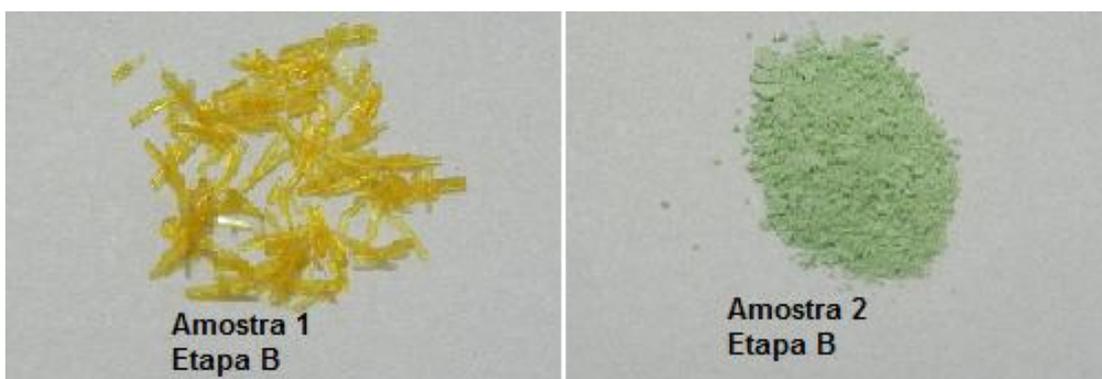


Figura 3: Precipitado de coloração castanho da Amostra 1, etapa B. Precipitado de coloração verde da Amostra 2, etapa B.

Fonte: Própria.

Etapa C: Ajustou-se o pH da amostra 1 para 7,95 e da solução 2 para 6,10. Aqueceu a 100° C sob agitação magnética em temperatura de 100° C por 20

minutos. A amostra 1 solidificou totalmente, levada para estufa a 40° C por 24 h, obtendo-se o precipitado 1C. A amostra 2 apresentou precipitado verde claro 2C em forma de pó. Verificou o pH da solução e constatou que este não mudou, permaneceu em pH 6,10. A Figura 4 mostra os precipitados formados na etapa C. A amostra 1 foi totalmente solidificada, não sendo possível realizar outras etapas.

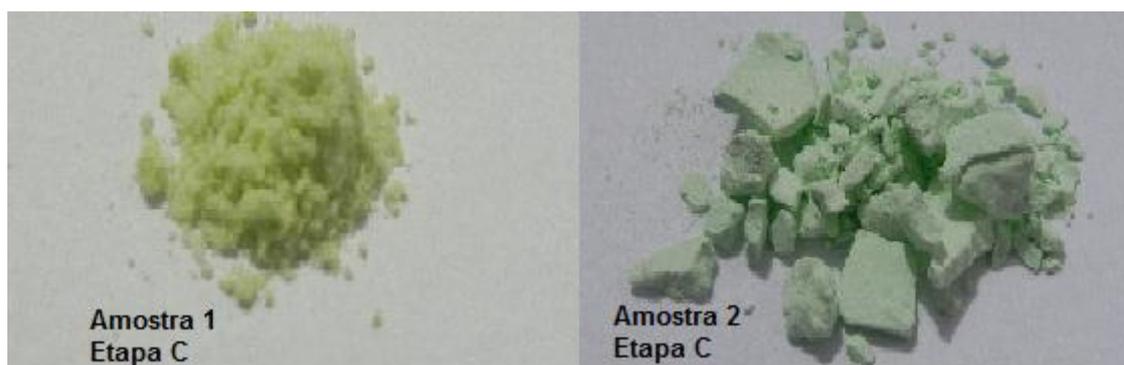


Figura 4: Precipitado de coloração verde amarelado da Amostra 1, etapa C. Precipitado verde da Amostra 2, etapa C.
Fonte: Própria.

Etapa D: Ajustou-se o pH da amostra 2 para 7,0 e aqueceu-se por 20 minutos em chapa aquecedora com agitação magnética por 100° C. Resfriou-se em água corrente e deixou-se descansar por 24 h. Passado 24 h, verificou-se um precipitado verde 2D. A solução após a filtração a solução apresentou pH igual a 6,5.



Figura 5: Precipitado da Amostra 2, etapa D.
Fonte: Própria

Etapa E: Ajustou-se o pH da amostra 2 para 8,0. Fez-se o mesmo procedimento descrito acima e obteve-se o precipitado 2E. Verificou-se o pH da solução que foi de 7,0.



Figura 6: Precipitado da amostra 2, etapa E.
Fonte: Própria

Etapa F: Nessa etapa não ajustado-se o pH. Como havia pouca solução da amostra 2, procedeu-se aquecimento por 20 minutos, aproximadamente, até a solidificação da amostra. Levou-se para estufa obtendo-se o último sólido da amostra 2, o 2F com coloração verde e aspecto parecido com a amostra 2E.

Todo o procedimento de aquecimento foi realizado em capela, pois poderia ocorrer a liberação de gases tóxicos. Repetiu-se todo o processo por duas vezes, porém somente o precipitado da amostra 1, etapa B não foi reproduzível, devido as condições climáticas, pois no dia realizado esta etapa a temperatura estava abaixo dos 20 ° C.

Segundo APPELT (2009), o pH de precipitação de hidróxido de níquel é em torno de 7,5 a 8, sendo a etapa 1C a única que fica entre os valores descritos, com um pH de 7,95. Para ABREU (2012) ao adicionar hidróxido de sódio em solução aquosa de níquel, ocorre a precipitação do hidróxido de níquel (II) de coloração verde claro. O estado de oxidação do níquel (II) é o mais provável tanto em solução quanto complexado, e ambos de coloração verde. A maior parte dos precipitados obtidos apresentou coloração verde, porém não é possível afirmar, somente observando a coloração e o pH, que ambos são hidróxidos de níquel, sendo necessário maiores análises.

Para YOSHITO (2004), o pH de precipitação do hidróxido de níquel abrange uma faixa de pH de 7 a 10, sendo em pH 9,8. Diante dessas informações, é possível verificar que os precipitados 1A, 3A, 2E e 2F estão dentro da faixa de pH de precipitação do níquel em forma de hidróxido de níquel, e ambos apresentam coloração verde.

Ainda segundo YOSHITO (2004), a formação de cloreto de níquel também apresenta coloração esverdeada, porém em pHs inferiores, como pode ser observado nos demais precipitados obtidos com pH abaixo de 7, nos precipitados 2A, 2B, 2C e 2D. Porém, diante da presença de mais íons metálicos, e outros possíveis compostos, não se pode afirmar a formação de hidróxidos ou cloretos de níquel nos precipitados obtidos, sem análises complementares.

A cada etapa de precipitação, retirou-se uma alíquota da solução que foi levada para identificação de íons metálicos por fotometria de chama no Laboratório de Solos, porém o mesmo procedimento não pode ser realizado, pois analistas do laboratório informaram que não conseguiram realizar a análise devido a problemas referente ao equipamento para a realização das análises. Se essa análise fosse realizada, seria possível estimar se algum dos resíduos identificados anteriormente teria precipitado por comparação da análise realizada no início do trabalho disposta na Tabela 1.

A Tabela 2 apresenta a formação dos precipitados em função do pH em relação a cada etapa.

Tabela 2: pH de precipitação das amostras.

Amostra	Etapa A	Etapa B	Etapa C	Etapa D	Etapa E	Etapa F
Amostra 1	9,95	8,88	7,95	-	-	-
Amostra 2	3,44	5,99	6,10	6,5	7,0	7,0

Fonte 1:Própria.

5.2. PRECIPITAÇÃO DO NÍQUEL COM DIMETILGLIOXIMA

Inicialmente ajustou-se o pH das amostras para 7,5 onde segundo ANDRADE (2009) esse pH é ideal para a precipitação de íons níquel (II) em solução com

presença de amônia. Foi possível verificar a presença de amônia ao aquecer as soluções e sentir cheiro característico de amônia nas amostras. A solução etanólica de dimetilglioxima é muito utilizada para identificação de íons de níquel (II) em soluções. Esse composto é capaz de precipitar o níquel em forma de dimetilglioximato de níquel (II) com coloração vermelha.

Ao adicionar-se aproximadamente 10 mL de solução etanólica de dimetilglioxima a 1%, verificou-se a formação de precipitado vermelho em ambas as amostras conforme Figura 7, onde segundo ANDRADE (2009) há a precipitação de dimetilglioximato de níquel (II). Na amostra 1, observou-se pouco precipitado em relação a amostra 2. Filtrou as soluções em papel filtro e os precipitados foram secos em estufa por 24 h a temperatura de 40° C. Depois de secos, foram guardados em embalagens plásticas e identificados. O pH das soluções após filtração foi de 8,82 para a amostra 1 e 6,92 para a amostra 2. A coloração também alterou, pois a amostra 1 que inicialmente apresentava coloração azul leitoso, após a filtração passou para castanho claro, acredita-se que a concentração de íons de níquel (II) estejam diminuindo. A amostra 2 continuou com coloração verde esmeralda após filtração. Observou-se a formação de duas fases nas amostras como pode ser observado na Figura 7.

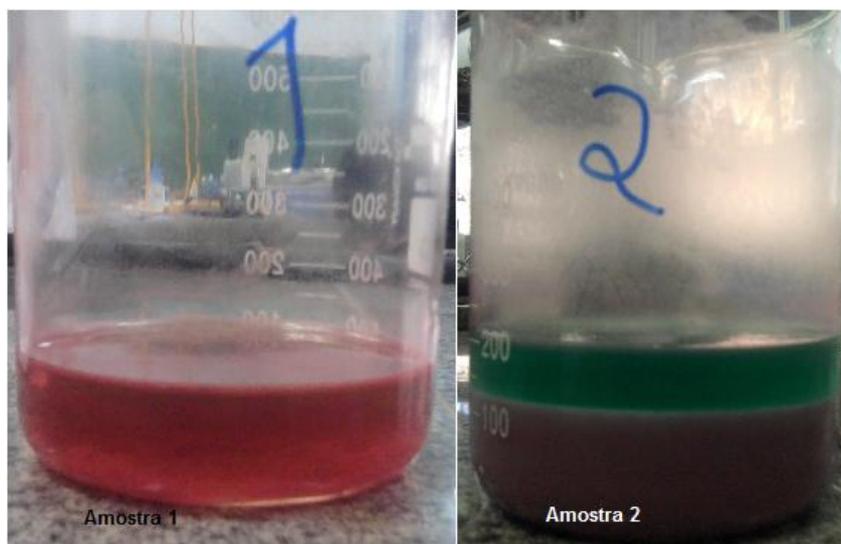


Figura 7: Reação da Dimetilglioxima com a Amostra 1 de coloração avermelhada: Amostra 2 com formação de duas fases.
Fonte: Própria.

Fez-se o ajuste de pH novamente para ambas as amostras, em torno de 7,5. No momento em que o pH aproximava de 7,5 já era possível observar a formação de precipitado vermelho no fundo do béquer das duas amostras. Ao adicionar mais dimetilglioxima o precipitado aumentou de volume. Procedeu a filtração de ambas as amostras novamente. A amostra 1 após a filtração apresentou coloração castanho claro e a amostra 2 coloração verde. Ao medir o pH observou-se que novamente eles haviam alterado, a amostra 1 tendia a aumentar o pH e a amostra 2 diminuir. A cada etapa foram sendo ajustados o pH para 7,5 com o dimetilglioxima.

Na Figura 8 é possível observar o precipitado vermelho sendo totalmente retido no papel filtro, e a solução filtrada torna-se verde para a amostra 2.



Figura 8: Precipitado vermelho e solução verde após a filtração da amostra 2.
Fonte: Própria.

Ao adicionar-se mais dimetilglioxima a 1% na amostra 1, não foi mais possível verificar a formação de precipitado, porém a cor mudava de castanho claro para vermelho, mas sem formação de precipitado, provavelmente devido a diminuição de níquel em solução. A amostra 1 foi levada para aquecimento em chapa aquecedora com agitação magnética em capela por 15 minutos a 100° C. Deixou descansar por 24 h. Formou pouco precipitado. Filtrou a solução, ajustou para 7,5 e aqueceu

novamente por 20 minutos a 100° C deixou descansar por 24 h e filtrou novamente. Ao adicionar-se mais dimetilgloxima, não foi observado a formação de precipitado, sendo encerrado o processo para a amostra 1, porém a coloração apresentada era avermelhada, podendo outros metais estarem reagindo porém não precipitando.

A amostra 2 apresentou várias precipitações. Foram repetidos 10 vezes os processos de ajuste de pH para 7,5 e posteriormente filtrados. Observou-se que a cada etapa em que era filtrada, a solução mudava a coloração de verde esmeralda ao incolor de forma ordenada devido a precipitação do níquel. A Figura 9 mostra a mudança de coloração para cada etapa conforme o processo de precipitação com dimetilgloxima para a amostra 2.



Figura 9: Alíquotas retiradas após cada etapa de precipitação da amostra 2 com dimetilgloxima.

Fonte: Própria.

Após secar todos os precipitados, os mesmos foram armazenados em embalagem plástica e devidamente identificados.

Após a secagem dos precipitados, retirou-se 1 g e calcinou-se em mufla conforme descrito em etapas anteriores. Após a calcinação verificou-se um sólido cinza. Ao adicionar ácido clorídrico PA, observou-se intensa reação com esse material. Conforme o tempo passava a coloração da solução tendia a verde, possivelmente formando o cloreto de níquel. Ao término da reação e diluição em água destilada, filtrou-se a solução e o resíduo retido no filtro era de coloração preta.

O resíduo no filtro foi descartado. A solução foi levada para aquecimento em chapa até total evaporação e secagem em estufa. Observou-se coloração verde claro para o sólido obtido. A Figura 10 mostra a coloração da solução e do sólido obtido.



Figura 10: Amostra 2 líquida obtida por calcinação e reação de HCl com precipitado de dimetilglioxima: Amostra 2 sólida obtida após aquecimento e total evaporação da amostra 2 líquida.

Fonte: Própria.

5.3. ANÁLISES DOS PRECIPITADOS E SOLUÇÕES

5.3.1 Teste de Solubilidade dos precipitados

Fez-se o teste de solubilidade dos sólidos obtidos por precipitação com mudança de pH e por precipitação com dimetilglioxima, com intuito de numa outra oportunidade, realizar-se análises de UV. Os resultados avaliados em relação às solubilidades em diferentes solventes para a amostra 1 e amostra 2 nas diferentes etapas de precipitação podem ser observados nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Resultados de solubilidade em diferentes solventes obtidos nas etapas (1A) – Amostra 1 – Etapa A; (1B) - Amostra 1 –Etapa B; (1C) Amostra 1 – Etapa C.

Solvente	Precipitado 1A	Precipitado 1B	Precipitado 1C
Água destilada	Insolúvel	Solúvel	Solúvel
Ácido Clorídrico PA	Solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel
Álcool Etílico 92,8%	Pouco solúvel	Insolúvel	Pouco solúvel
Acetona PA	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Hidróxido de Amônio	Pouco solúvel	Solúvel	Insolúvel

Tabela 4: Resultados de solubilidade em diferentes solventes obtidos nas etapas (2A) – Amostra 2 – Etapa A; (2B) – Amostra 2 – Etapa 2; (2C) - Amostra 2 –Etapa C; (2D) Amostra 2 – Etapa D; (2F) – Amostra 2 – Etapa F .

Precipitado	Água destilada	Ácido sulfúrico	Álcool etílico 92,8 %	Acetona	Hidróxido de amônio
2 A	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 A	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 B	Solúvel	Pouco solúvel	Pouco solúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 C	Solúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 D	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 E	Insolúvel	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
2 F	Solúvel	Pouco solúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel

Para efeito de comparação as solubilidades para os padrões de cloreto de níquel, sulfato de cobre e sulfato de manganês em diferentes solventes são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Solubilidade para os padrões de cloreto de níquel, sulfato de cobre e sulfato de manganês.

Solvente	Sulfato de Cobre	Sulfato de Manganês	Cloreto de níquel
Água destilada	Solúvel	Solúvel	Solúvel
Ácido Clorídrico	Pouco solúvel	Solúvel	Pouco solúvel
Álcool etílico 92 %	Insolúvel	Solúvel	Pouco solúvel
Acetona	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
Hidróxido de Amônio	Solúvel	Insolúvel	Insolúvel

O precipitado com dimetilglioxima apresentou solubilidade parcial em água e ácido clorídrico. Já o precipitado que foi calcinado e tratado com ácido clorídrico foi solúvel em água, pouco solúvel em ácido clorídrico e álcool etílico, e insolúvel em acetona e hidróxido de amônio.

5.3.2 Caracterização dos precipitados por espectroscopia no Infravermelho

Segundo o gráfico obtido das amostras do padrão de Cloreto de Níquel e a amostra sólida obtida por intermédio da calcinação do precipitado obtido com dimetilglioxima (Figura 11), observa-se que os picos resultantes são todos aproximados, não podendo dar uma exatidão do que é cada pico.

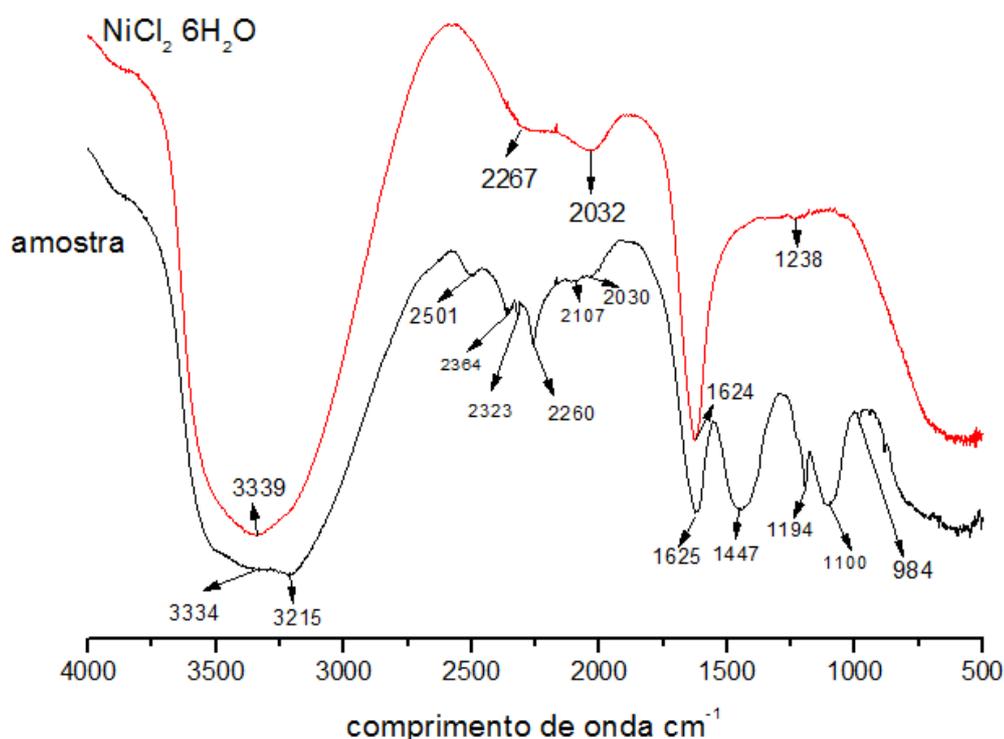


Figura 11: Infravermelho do padrão cloreto de níquel e da amostra obtida por precipitação com dimetilglioxima.
Fonte: Pópria.

As análises no infravermelho foram realizadas numa faixa de comprimento de onda de 4000 a 500 cm^{-1} , o equipamento utilizado realiza a leitura em uma faixa acima de 350 cm^{-1} , não obtendo picos característicos para cloretos, pois essa se mostra visível numa faixa abaixo de 300 cm^{-1} .

Os resultados dos picos do padrão de Cloreto de Níquel penta hidratado conforme Nakamoto (1970) na região de 3339 cm^{-1} são característicos para estiramento assimétrico e simétrico de OH de H_2O ; na região de 2267 cm^{-1} o pico é característico para estiramento simétrico de NO_2 ; já na região de 2032 cm^{-1} é característica para estiramento de CO; na região de 1624 cm^{-1} caracterizou-se para Metal – Cloreto ou Metal - Nitrogênio, outra possibilidade seria a presença de NH_3 , mas segundo Nakamoto (1970) não é possível a deformação simétrica de NH_3 , pois não tem banda complementar de deformação assimétrica NH_3 na região 950 cm^{-1} .

Os prováveis resultados para a amostra nos mostram que na região de 3334 e 3215 cm^{-1} os picos são característicos para estiramento simétrico e assimétrico para OH de H_2O ; na região de 2364 e 2323 cm^{-1} há uma possível deformação de N-O de NO_2 ; já na região de 2260 há uma possível ligação tripla de carbono com nitrogênio ou NH_3 ou ainda um tiocianato ou isotiocianato de ligações $\text{X}=\text{C}=\text{Y}$, segundo PAIVA et al (2010).

Ainda segundo o Nakamoto (1970), para a região de 1600 cm^{-1} pode ser um metal – nitrogênio, uma possibilidade seria uma deformação simétrica de NH_3 , mas essa hipótese foi descartada, pois não tem bandas complementares de estiramento assimétrico de NH_3 , para as regiões de 1447 cm^{-1} as possibilidades são de que haja NO_3 ou estiramento C-O de $\text{CO}_3 - \text{M}$, ou estiramento de N=O de NO_2 ou estiramento de CO_3 . Na região de 1194 cm^{-1} há um possível estiramento de N-O de $\text{NO}_2 - \text{M}$, e na região de 1100 cm^{-1} provavelmente há um estiramento de N-O de NO_2 , como também pode ser C-O e estiramento de M - NH_3 como nos diz Szczepanski (1989) em seu artigo.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho conclui-se que com uma mistura de resíduos como a que tem-se no laboratório de química da UTFPR – Pato Branco rotulada com resíduo de níquel não é possível realizar a recuperação, pois há uma mistura de outros metais onde foi identificado Manganês, Zinco e Cobre, podendo haver ainda outros metais, não sendo possível a recuperação e recristalização do resíduo em Cloreto de Níquel.

Os resultados obtidos dos precipitados por mudança de pH não puderam ser caracterizados e identificados. Verificou-se grande dificuldade para obtenção dos precipitados, uma vez que o processo é lento e trabalhoso, sendo necessária grande disponibilidade de tempo, reagentes e equipamentos, e não se tem garantia de que os precipitados possam ser reaproveitados, bem como os elementos encontrados por absorção atômica tendem a precipitar em pH próximo a 7, sendo que todos os elementos poderiam precipitar ao mesmo tempo, inviabilizando o processo. Segundo AFONSO (2003), o pH de precipitação dos metais níquel, zinco, cobre e manganês são próximos a 7, sendo que a metodologia utilizada não seria possível separar os metais por precipitação, mesmo que utilizados os reagentes precipitantes específicos, pois o resíduo pode haver inúmeros ligantes interferindo no processo.

Apesar de o precipitado final obtido por meio da precipitação com dimetilglioxima ter características parecidas com o cloreto de níquel, pode-se observar com o infravermelho que não se obteve o resultado esperado, pois não apresentou uma banda de cloretos que ficaria na faixa abaixo de 300 cm^{-1} . Encontraram-se possíveis compostos que não se caracterizam com o cloreto de níquel, encontrando possíveis traços de NH_3 e ligações de carbonos e nitrogênios e de nitrogênios com oxigênios, uma análise mais precisa poderá ser feita no equipamento de Análise elementar de CHNO onde auxiliaria na identificação destes elementos, e também na identificação do infravermelho (FTIR).

Pode-se observar também através do infravermelho que a amostra padrão de cloreto de níquel hexa-hidratado está contaminado com possíveis traços de tiocianato, isotiocianato, NO_2 , CO e nitrogênio.

Uma possível destinação para esse resíduo armazenado e rotulado como resíduo de níquel seria a precipitação com dimetilglioxima formando teoricamente o

dimetilgloximato de níquel, incinerá-lo e mandá-lo para um aterro químico devidamente armazenado em frascos.

Pode-se concluir que apesar de todas as políticas para a conscientização e esclarecimentos para que os resíduos químicos devam ser devidamente separados, ainda é possível verificar a ineficácia desses esforços. Segundo o exposto na literatura, caso o resíduo explorado tivesse sido devidamente separado, ambas as metodologias seriam válidas e os resíduos recuperados. Infelizmente nos dias atuais ainda educadores não estão seguindo as orientações de separação de resíduos, o que torna o processo de recuperação inviável gerando inúmeros problemas de destinação de resíduos químicos, riscos à saúde e ao meio ambiente em geral.

7. REFERÊNCIAS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Resíduos sólidos – classificação**. Associação Brasileira de Normas Técnicas. ABNT NBR 10004:2004

ABREU, A. J. **Desenvolvimento e Caracterização de Catalisadores de Níquel Suportados em Matrizes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ Avaliados para reações de Reforma do Metano**. Tese apresentada na ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor de Ciências. 2012.

ABREU, S. F.. **Recursos Minerais do Brasil**. Editora Edgard Blucher Ltda INT. 2º ed. São Paulo. Vol.II.1962.

AFONSO, J. C. et al. Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final. **Química Nova**, Vol. 26, No. 4, página 602-611, 2003.

ANDRADE, J. C. ALVIM, T. R. **Química Analítica Básica: Aplicações dos fundamentos da análise qualitativa**. Chemkeys – Liberdade para Aprender. Criado em Novembro de 2009.

APPELT, P. ZOREL, H, E, J. Aproveitamento dos Resíduos de Laboratório de Ensino na Obtenção de Óxidos Cerâmicos Dopados. **XIV SICITE – UTFPR – VOLUME II – SEÇÃO QUÍMICA AMBIENTAL**. 2009.

AYALA, J.D. BELLIS, V. M. **Apostila de Química Inorgânica Experimental**. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química, 2003.

BACCAN, N. ANDRADE, J. C. GODINHO, O. E. S. BARONE, J. S. **Química analítica quantitativa elementar**. 3º Ed. rev. ampl. e reest. – São Paulo: Edgar Blucher e Instituto Mauá de Tecnologia, 2001.

BRASIL. **Padrões de lançamentos de efluentes**. Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

DEL PIERO, P. B. et al. **Tratamento de Resíduos de Cobre, Prata e Níquel. Provenientes de Aulas Práticas**. 48º Congresso Brasileiro de Química. Rio de Janeiro. 2008. Disponível em:<<http://www.abq.org.br/cbq/2008/trabalhos/13/13-422-4586.htm>> Acesso em 10 de maio de 2012.

GERBASE, A. E. et al. Gerenciamento dos resíduos da disciplina química inorgânica II do curso de química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. **Química Nova**, vol.29, nº.2, São Paulo. 2006.

GIORDANO, G. **Tratamento e Controle de Efluentes Industriais**. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e do Meio Ambiente – UERJ. Diretor Técnico da Tecma-Tecnologia em Meio Ambiente Ltda. 2011.

JARDIM, W. F. Gerenciamento de resíduos químicos em laboratórios de ensino e pesquisa. **Química Nova**, Vol. 21, nº. 5, p.671-673. 1998

KRAEMER, M. E. P. **A questão ambiental e os resíduos industriais**. XXV ENEGEP Porto Alegre, RS, Brasil, 29 de Outubro a 01 de Novembro de 2005.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5^o Ed. Inglesa: Henrique E. Toma, Koiti Araki C. Rocha. São Paulo. Editora Edgard Blucher, 1999.

LEVADA, J. C. **Gerenciamento de resíduos químicos e aplicação de da tecnologia de destilação na recuperação de solventes orgânicos: estudo de caso da reciclagem do xileno**. Tese de dissertação de Mestrado do Instituto de Química de São Carlos. São Paulo. 2008.

NAKAMOTO, K. **Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compunds**. 2^o ed. Wiley interscience, a Division of John Wily e Sons. New York – London – Sydney – Toronto. 1970.

NOLASCO, F. R. et al. Implantação de Programas de Gerenciamento de Resíduos Químicos Laboratoriais em Universidades: Análise Crítica e Recomendações. **Engenharia Sanitária Ambiental, Vol.11** - nº 2 – Abril/junho de 2006, pg 118-124.

PINTO, A. L. et al. **Síntese dos Complexos de Níquel**. Relatório referente a disciplina de Química Inorgânica Experimental da Universidade Federal de São João Del Rei. Ouro Branco. Minas Gerais, 2011.

ROCHA, W. X. **Química 2000** 1999. Disponível em: <http://www.reocities.com/Vienna/choir/9201/sintese_de_complexos.htm> Acesso em 15 de maio de 2012.

RUSSEL, J.B. **Química Geral**. Tradução e revisão técnica Márcia Guekezian, et. al. 2^o Ed. São Paulo. 1994. Volume II.

SILVA, C. S. **Níquel. Balanço Mineral Brasil**. 2001

SILVA, J. F. **Análise experimental e Simulação do processo de bioadsorção de metais pesados (Pb, Zn e Ni) através da alga marinha Sargassum sp**. Tese de doutorado da Unicamp. São Paulo. 2006.

SHRIVER, D. F. ATKINS. **Química inorgânica**. Editora Bookman, 4 ed. Porto Alegre. 2008.

UNESP. **Apostila Qualitativa do Curso de Farmácia e Bioquímica**. 2010. Disponível em: <<http://www.ebah.com.br/content/ABAAAy4AC/apostila-qualitativa>> Acesso em 10 de maio de 2012.

_____. **Tabela Periódica On Line**. Universidade Estadual Paulista. 2012. Disponível em: <http://www2.fc.unesp.br/lvq/LVQ_tabela/028_niquel.html> Acesso em 21 de maio de 2012.

VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Tradução de Julio Carlos Afonso et al. Editora LTC. Rio de Janeiro. RJ. 6^a ED. 2002.

YOSHITO, W. K. *et al.* **Estudos Dos Parâmetros De Co-Precipitação De Pós De Nio-Ysz**. 2004. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto Alegre. Rio Grande do Sul.