

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

**ANTONIO MARCOS TUBIANA DE COSTA  
ELOISA RODRIGUES**

**RECUPERAÇÃO DE EFLUENTE DE NÍQUEL E PURIFICAÇÃO  
EM ELETRÓLITO PARA INDÚSTRIA GALVÂNICA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2012**

**ANTONIO MARCOS TUBIANA DE COSTA  
ELOISA RODRIGUES**

**RECUPERAÇÃO DE EFLUENTE DE NÍQUEL E PURIFICAÇÃO EM ELETRÓLITO  
PARA INDÚSTRIA GALVÂNICA**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Comissão de Diplomação do Curso de Bacharelado em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador: Dra. Cristiane Regina Budziak Fukamachi  
Co-orientador: Edinéia Paula Sartori Schmitz

Pato Branco – PR  
2012

## FOLHA DE APROVAÇÃO

O trabalho de diplomação intitulado **recuperação de efluente de níquel e purificação em eletrólito para indústria galvânica** foi considerado APROVADO de acordo com a ata da banca examinadora N° 045B2 de 2012.

Fizeram parte da banca os professores.

Cristiane Regina Budziak Fukamachi

Henrique Emílio Zorel Júnior

Raquel Dalla Costa Da Rocha

## DEDICATÓRIA

Dedicamos este trabalho a todas as pessoas que auxiliaram na realização deste projeto e também durante toda nossa vida acadêmica, nos transmitindo coragem, persistência e força para podermos chegar até aqui, alcançando assim nossos objetivos. Dedicamos em particular a nossos familiares, que foram os pilares desta conquista.

Eu, Antonio Marcos dedico este trabalho aos meus pais Gilberto Antonio e Rita, pelas inúmeras vezes que me deram força e coragem para persistir frente a tantas dificuldades e ir à busca do conhecimento. Dedico também aos meus irmãos Cassiano e Alex, por terem acreditado em mim.

Eu, Eloisa dedico este trabalho primeiramente aos meus pais Natalício e Juraci, que foram acima de tudo meu alicerce e fortaleza para que eu pudesse alcançar meus objetivos, incentivando cada dia mais a minha caminhada. Dedico a meu irmão Adalto que foi peça fundamental neste processo de construção de conhecimento. E por fim a meu namorado Lucas que juntamente com meus familiares incentivou-me nas escolhas e decisões para que eu pudesse superar os obstáculos e dificuldades encontradas no caminho.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaríamos de agradecer em primeiro lugar a Deus, que está acima de todas as coisas deste mundo, pois foi Ele que nos fez superar todas as dificuldades encontradas no caminho, nos dando sustentação e força. Agradecemos a Deus ainda pela oportunidade de chegarmos até aqui, concluindo mais esta etapa em nossas vidas.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná pela oportunidade oferecida, e a Coordenação de Química, através dos laboratórios, que auxiliaram na realização deste projeto.

A empresa de galvanoplastia do Sudoeste do Paraná, pelo fornecimento das amostras de efluente utilizado neste trabalho e também por ceder à estrutura física (laboratório) para realização de parte das atividades experimentais.

Aos orientadores deste projeto que sem dúvida foram peças importantes para o desenvolvimento das atividades, pois através de sua dedicação e empenho contribuíram com seu conhecimento fazendo este trabalho tornar-se realidade.

Aos familiares que contribuíram de forma direta com seu apoio, incentivando-nos a persistir em busca de nossos objetivos.

A todos os colegas, amigos e professores que contribuíram direta e indiretamente com informações, conhecimento, apoio e dedicação para que este trabalho fosse realizado.

**Nosso muito OBRIGADO!**

*"A sua Atitude é o seu sucesso. Porque só se obtém  
sucesso quem tem atitudes para correr atrás de seus objetivos."*

(Olívia Profeta)

## RESUMO

COSTA, Antonio M. T. RODRIGUES, Eloisa. Recuperação de efluente de níquel e purificação em eletrólito para Indústria Galvânica. 2012. 48 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química Industrial). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2012.

Uma das principais preocupações em se tratando de processos galvânicos é a geração de efluentes. Os efluentes são em geral compostos tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente, podendo ser bio-cumulativos como é o caso do níquel. Portanto não podem ser lançados no ambiente sem tratamento. Existem muitos métodos de tratamento desses tipos de efluentes, dependendo do tipo de efluente produzido. A geração de efluente ocorre pelo arraste de íons do metal, através dos processos de enxágue das peças. Nesse contexto, este projeto visou recuperar efluente de níquel para transformá-lo em eletrólito para reutilização dentro da própria indústria, comparando assim a viabilidade econômica desse processo quando comparado com o tratamento do mesmo. Os resultados mostraram que é possível recuperar efluente de níquel somente por aquecimento, porém a implantação da metodologia tornou-se inviável economicamente, pois o tratamento e descarte do efluente é um processo com custo mais baixo do que a recuperação e purificação do mesmo.

**Palavras-chave:** Galvanoplastia. Efluente de Níquel. Recuperação de Efluente. Eletrólito. Célula de Hull.

## ABSTRACT

COSTA, Antonio M. T. RODRIGUES, Eloisa. Recovery of nickel effluent and purification in electrolyte for the Galvanic Industry. 2012. 48 f. Term paper (Bachelor of Industrial Chemistry). Federal Technological University of Paraná. Pato Branco, 2012.

A major concern when dealing with galvanic processes is the generation of effluents. The effluents are in general toxic compounds to humans and the environment and may be bio-accumulating, such as nickel. Therefore, they can not be discharged into the environment without treatment. There are many treating methods of these types of waste, depending on the type of effluent produced. The generation of effluent occurs by entrainment of metal ions, through the process of rinsing the pieces. In this context, this project aimed at recovering the effluent of nickel to transform it into electrolyte for reuse within the industry itself, thus comparing the economic feasibility of this process compared to the same treatment. The results showed that it is possible to recover nickel effluents by only through heating, but the project has become uneconomical, because the treatment and disposal of the effluent is a process with lower cost than the recovery and purification thereof.

**Keywords:** Electroplating. Effluent of Nickel, Effluent Recovery. Electrolyte. Hull cell.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Régua algébrica do número de oxidação. ....	18
<b>Figura 2</b> – Enxágue em cascata com entrada de água no tanque 3 e saída no tanque 1. ....	26
<b>Figura 3</b> – Diagrama esquemático da Célula de Hull. ....	27
<b>Figura 4</b> – Fluxograma do processo de recuperação do efluente até transformação em eletrólito.....	29
<b>Figura 5</b> – Fluxograma do processo de aquecimento do efluente de níquel .....	31
<b>Figura 6</b> – Aumento da concentração de (a) níquel metálico (b) cloreto de níquel (c) ácido bórico em função da redução de volume do efluente. ....	34
<b>Figura 7</b> – Aumento da concentração de sulfato de níquel em função da redução de volume.....	34
<b>Figura 8</b> – Ensaio em Célula de Hull com o eletrólito de níquel original obtido da concentração do efluente. ....	35
<b>Figura 9</b> – Ensaio em Célula de Hull com adição de (1,5 mL L <sup>-1</sup> ) de Abrilhantador; (30 mL L <sup>-1</sup> ) e Carregador e (5 mL L <sup>-1</sup> ) de Molhador.....	36
<b>Figura 10</b> – Ensaio em Célula de Hull com adição de (1,5 mL L <sup>-1</sup> ) de Abrilhantador; (32 mL L <sup>-1</sup> ) de carregador e (5,5 mL L <sup>-1</sup> ) de Molhador. ....	37

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Concentração para os constituintes dos banhos de níquel tipo Watts.....	30
<b>Tabela 2</b> – Resultados obtidos nas análises do efluente com base na redução em cada 100 mL de volume e percentagem na concentração ideal esperada. ....	33
<b>Tabela 3</b> – Custos detalhados de cada produto utilizado na recuperação do efluente de níquel considerando volume bruto de 12 litros. ....	38
<b>Tabela 4</b> – Custo aproximado para recuperar outros volumes de efluente de níquel seguindo a mesma metodologia.....	39
<b>Tabela 5</b> – Custos detalhados de cada produto utilizado no tratamento do efluente de níquel considerando volume bruto de 1L.....	40
<b>Tabela 6</b> – Custo aproximado para tratar outros volumes de efluente de níquel seguindo a mesma metodologia.....	40
<b>Tabela 7</b> – Comparação entre a recuperação e o tratamento de efluente de níquel com características iguais. ....	41

## LISTA DE SÍMBOLOS

pH .....	Potencial de Hidrogênio
A .....	Ampère
°C .....	Graus Celsius
mol L <sup>-1</sup> .....	Concentração em quantidade de matéria por volume
% .....	Porcentagem
mL .....	Mililitros
g.L <sup>-1</sup> .....	Concentração em massa por volume
mL.L <sup>-1</sup> .....	Concentração em volume por volume
h .....	Hora (unidade de tempo)
min .....	Minuto (unidade de tempo)
kcal .....	Kilocaloria (equivale a 1000 calorias)
kw.h .....	Kilowat.hora (medida de energia)
L .....	Litro (unidade de volume)
m <sup>3</sup> .....	Metros cúbicos

## LISTA DE ACRÔNIMOS

Nox ..... Número de Oxidação

Redox..... Reações de Oxirredução

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>3 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>17</b>
3.1 GALVANOPLASTIA E CONCEITOS DE ELETRODEPOSIÇÃO .....	17
3.2 OXIRREDUÇÃO E CORROSÃO .....	18
3.2.1 Oxirredução.....	18
3.2.2 Reações de oxirredução ou reações redox .....	18
3.2.3 Corrosão.....	19
3.2.4 Corrosão galvânica .....	19
3.3 ELETRODEPÓSITOS DE NÍQUEL.....	20
3.3.1 Toxicologia do Níquel.....	20
3.3.2 Composição dos Banhos de Níquel .....	21
3.3.3 Contaminações nos Banhos de Níquel .....	21
3.3.4 Manutenção dos Banhos.....	22
3.4 ADITIVOS PARA BANHOS DE NÍQUEL.....	23
3.4.1 Molhador .....	23
3.4.2 Abrilhantador .....	23
3.4.3 Carregador .....	24
3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS .....	24
3.5.1 Indicador Murexida.....	24
3.5.2 Indicador Cromato de Potássio 2% .....	25
3.6 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA GALVÂNICA DO SUDOESTE DO PARANÁ .....	25
3.7 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL .....	26
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>29</b>
4.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA - NÍQUEL.....	29
4.2 PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA - NÍQUEL.....	30

4.3 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO .....	31
4.4 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL .....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>33</b>
5.1 CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO AQUECIMENTO.....	33
5.2 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL .....	34
5.3 RELAÇÃO CUSTO/BENEFÍCIO .....	37
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>42</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>43</b>
<b>ANEXO I – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA AS ANÁLISES DE TITULAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO ELETRÓLITO DE NÍQUEL SEGUINDO PROCEDIMENTO DESCRITO POR APHA (1995). .....</b>	<b>45</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é uma tecnologia que consiste em tratar uma superfície através da deposição de metais uns sobre os outros, através de redução química ou eletrolítica, conferindo à nova peça maior proteção e melhor condutividade (GENTIL, 2007; DIVINO; CARLETO, 2008). É a técnica responsável pela transferência de íons metálicos de uma superfície sólida ou de um eletrólito, para outra superfície, por meio da ação da corrente elétrica.

O processo produtivo na indústria galvânica consiste na utilização de metais como cobre, níquel, cromo, estanho, entre outros, sob a forma de banhos eletrolíticos, ou seja, onde ocorre a ação de corrente elétrica para que a camada possa ser depositada uniformemente sobre a superfície das peças.

Um dos principais problemas desse processo é o arraste através das águas de enxágue, de íons metálicos de cromo, níquel e cobre, gerando grandes quantidades de efluentes, que contém altas concentrações desses metais. Este efluente além de causar sérios problemas de contaminação ambiental, é considerado de difícil tratamento, sendo que muitas vezes após o tratamento grandes quantidades de íons metálicos ainda estão presentes, e o volume tratado é lançado em desacordo com os padrões ambientais (DIVINO; CARLETO, 2008).

Ribeiro e Rodrigues (2010), também citam a importância do tratamento de efluentes de níquel, pois grandes quantidades deste metal, se lançadas inadequadamente, ou fora dos padrões permitidos pela legislação que é de  $0,025 \text{ mg.L}^{-1}$  (BRASIL, 2005), podem prejudicar o desenvolvimento de plantas, animais e seres humanos, pois o níquel e outros metais são bio-cumulativos e não são degradados pelo ambiente (RIBEIRO; RODRIGUES, 2010).

Baseando-se no exposto, este projeto buscou uma proposta alternativa para recuperar o efluente de níquel e obter-se um eletrólito para ser reutilizado nas indústrias de galvanoplastia. Além disso, estudou-se a viabilidade econômica do processo quando comparado ao tratamento desse efluente, acreditando ser esta uma alternativa para minimizar os problemas ambientais oriundos destes processos de produção.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Recuperar e purificar o efluente de níquel oriundo das lavagens de galvanoplastia, e transformá-lo em eletrólito para ser utilizado em banhos na indústria galvânica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar através de aquecimento e evaporação a concentração de efluente de níquel oriundo dos processos de enxágues;
- Efetuar análises da concentração de sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico presentes no eletrólito concentrado;
- Desempenhar ensaios em célula de Hull, com a finalidade de verificar a qualidade do produto obtido e sua aplicação em superfícies metálicas;
- Verificar a relação custo/benefício no processo de recuperação do efluente.



### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 GALVANOPLASTIA E CONCEITOS DE ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição é o processo de depositar um material sobre outro, através da passagem da corrente elétrica (CAPARROZ, 2011; FOLDES, 1973). A deposição ocorre pela dissociação do sal na solução, produzindo íons, que serão atraídos pelos ânodos e cátodos, respectivamente. No cátodo (peça a ser depositada) onde é ligado o pólo negativo, ocorre a redução de cátion, que se torna sólido, depositando-se sobre a superfície da peça que está sendo utilizada (CAPARROZ, 2011; GENTIL, 2007).

Industrialmente este processo é muito utilizado com a finalidade de embelezar uma peça, de proteger contra a corrosão ou até de melhorar as propriedades de um produto. O níquel é um dos metais utilizados neste processo, geralmente tendo um acabamento liso, brilhante ou fosco, conforme a aplicação desejada. O processo de eletrodeposição, muitas vezes chamado de galvanoplastia, envolve várias etapas até obter-se o produto final revestido (FOLDES, 1973).

A primeira etapa consiste em limpar a peça, ou seja, remover o óleo superficial, produtos de oxidação já existentes, resíduos de processo de solda, entre outros. Esta etapa é conhecida como pré-tratamento químico, composto de desengraxe seguido de decapagem ácida (FOLDES, 1973). No processo de eletrodeposição, baseado nos princípios da eletrólise, os componentes principais são: eletrólito, cátodo e ânodo. O ânodo pode ser insolúvel ou solúvel. No cátodo a principal reação que ocorre é de redução do íon metálico e no ânodo ocorre uma reação de oxidação (GENTIL, 2007; PANOSSIAN, 1993).

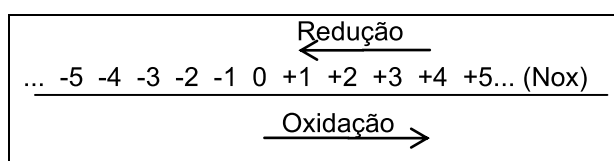
Para que as reações se passem sempre no sentido desejado, é necessária corrente contínua (PASQUALINI, 2004). A densidade de corrente, em eletrodeposição, é a razão entre a corrente elétrica fornecida ao sistema e a área do eletrodo utilizado (PASSONIAN, 1993). Para o caso do níquel, o processo de eletrodeposição converte o níquel do ânodo em íons de níquel que penetram o banho de galvanoplastia. Os íons descarregam no cátodo (peça a ser recoberta), e produzem uma camada de níquel metálico na superfície (CITRA, 2003).

## 3.2 OXIRREDUÇÃO E CORROSÃO

### 3.2.1 Oxirredução

De acordo com Gentil (2007) existem diversos conceitos que explicam o fenômeno de oxirredução.

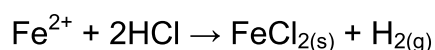
A oxidação em termos de oxigênio caracteriza-se pelo ganho de oxigênio por uma substância e redução é a retirada de oxigênio de uma substância. Pode ocorrer oxidação em termos de número de oxidação (nox), que caracteriza-se pelo aumento algébrico do nox, e redução é a diminuição do número algébrico do nox, conforme pode ser observado na Figura 1 (GENTIL, 2007).



**Figura 1** – Régua algébrica do número de oxidação.  
Fonte: (Gentil 2007).

### 3.2.2 Reações de oxirredução ou reações redox

São reações em que há variação de número de oxidação e, perda e ganho de elétrons. O fenômeno de oxirredução é simultâneo, isto é, sempre há oxidação (perda de elétrons) e também redução (ganho de elétrons). Por exemplo, o ferro quando é atacado pelo ácido clorídrico desprende hidrogênio (GENTIL, 2007).



Esta equação é de oxirredução, pois:



Em uma reação de oxirredução, observa-se que: a substância oxidada perde elétrons, sendo o agente redutor, e a substância reduzida ganha elétrons, sendo o agente oxidante. De um modo mais amplo pode-se dizer que, o agente redutor é a substância ou íon que contém o elemento redutor, e o agente oxidante é a substância ou íon que contém o elemento oxidante (GENTIL, 2007).

### 3.2.3 Corrosão

Num aspecto muito difundido e aceito universalmente, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgastes, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. A corrosão, em geral, é um processo espontâneo, que está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins que a destinam (GENTIL, 2007).

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. A corrosão pode acontecer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante. As formas de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque a diferentes causas de corrosão e seus mecanismos. Assim pode-se ter corrosão segundo: a morfologia; causas ou mecanismos; fatores mecânicos; meio corrosivo; localização do ataque (GENTIL, 2007).

### 3.2.4 Corrosão galvânica

Quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais estão em contato em presença de um eletrólito, ocorre uma diferença de potencial e a consequente transferência de elétrons. Tem-se então o tipo de corrosão chamado corrosão galvânica, que resulta do acoplamento de materiais metálicos dissimilares imersos

em um eletrólito, causando uma transferência de carga elétrica de um para o outro, por terem potenciais elétricos diferentes. Ela se caracteriza por apresentar corrosão localizada próxima a região de acoplamento metálico que funciona como ânodo (GENTIL, 2007).

Quando materiais metálicos de potenciais elétricos diversos estão em contato, a corrosão do material metálico que funciona como ânodo é muito mais acentuada que a corrosão isolada desse material sob a ação do mesmo meio corrosivo. A corrosão do material que funciona como cátodo é muito baixa e acentuadamente menor que a que ocorre quando o material sofre corrosão isolada (GENTIL, 2007).

A corrosão galvânica ocorre frequentemente quando se tem um metal colocado em uma solução contendo íons, facilmente redutíveis, de um metal que seja catódico em relação ao primeiro. Assim, tubulações de alumínio em presença de sais, por exemplo, de  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Hg}^{+2}$ , sofrem corrosão localizada, produzindo pites (cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior que o seu diâmetro). Isto ocorre por que o alumínio reduz os íons  $\text{Cu}^{+2}$  ou  $\text{Hg}^{+2}$  para os metais respectivos, sofrendo conseqüentemente oxidação (GENTIL, 2007).

### 3.3 ELETRODEPÓSITOS DE NÍQUEL

A eletrodeposição do níquel é obtida em uma solução aquosa, com sais de níquel pela aplicação de corrente direta entre um ânodo e a peça. Usualmente, os ânodos são de níquel eletrolítico com alto grau de pureza, que se dissolvem pela passagem de corrente, formando os íons de níquel que substituem os que são removidos durante a eletrodeposição, no cátodo (COMPANHIA..., 2001). Tais revestimentos possuem características de cor, resistência contra corrosão, dureza e ductibilidade (DILETA, 2004). São também sensíveis às ações do tempo, principalmente em atmosferas industriais, o que torna a camada sem refletividade especular, devido à formação de uma fina película de sulfato de níquel. Esse brilho é mantido, pela adição de uma fina camada de cromo, não alterando o efeito protetor, somente conferindo o brilho à peça (HILSDORF et al., 2004).

#### 3.3.1 Toxicologia do Níquel

O níquel e seus compostos são absorvidos pela respiração, sendo que os compostos ficam retidos. Os principais efeitos envolvem dores de cabeça, náuseas, vômitos, insônia, irritação do trato respiratório, entre outras (DIVINO; CARLETO, 2008). Ainda de acordo com os autores, em pessoas com maior sensibilidade podem ocorrer dermatites de contato, rinite alérgica, sinusites, podendo ser um metal carcinogênico em grandes concentrações.

É necessário sempre que trabalhar com o processo usar equipamentos de proteção individuais (E.P.I.'s) adequados, como: luvas, avental, botas de borracha e óculos de segurança, para evitar o contato direto com a solução (SURTEC, 2011).

### 3.3.2 Composição dos Banhos de Níquel

De acordo com Galvano (2011) a composição dos banhos de níquel semi-brilhante e níquel brilhante, é semelhante, ou seja, os constituintes são os mesmos, porém diferem na concentração. As substâncias presentes nos banhos de níquel e suas funções são as seguintes:

- Sulfato de níquel: fornece íons do metal na solução, que deverá ser depositado na peça;
- Cloreto de níquel: favorece a passagem de corrente proporcionando também a corrosão anódica;
- Ácido bórico: funciona como solução tampão catódico, ou seja, um regulador do pH na superfície catódica e na solução.

### 3.3.3 Contaminações nos Banhos de Níquel

Segundo Surtec (2011) pode-se constatar que as impurezas nos banhos de níquel podem ser classificadas em metálicas e orgânicas, e são responsáveis por muitos defeitos na deposição. Ainda de acordo com a Surtec (2011) o cobre e zinco ocasionam depósitos de coloração cinza escuro em áreas de baixa densidade de corrente. A presença de ferro insolúvel, como hidróxido de ferro, no banho gera depósito com efeito acetinado rugoso, causando porosidade no mesmo.

A presença de contaminantes orgânicos no banho pode deixar o eletrólito escuro, e gerar depósitos com coloração amarronzada nas áreas de baixa

densidade de corrente (SURTEC, 2011). Para remoção de pequenas impurezas orgânicas é necessário pressionar carvão ativo na bomba filtro e circular o banho através da bomba, efetuando assim uma filtragem para remover tais impurezas (GALVA, 2006a).

### 3.3.4 Manutenção dos Banhos

A concentração de níquel no banho deve ser ajustada pela adição de sulfato de níquel que pode ser na forma de cristal ou em solução. A concentração do sulfato de níquel pode ser mantida em geral por análises semanais, às quais são suficientes para a manutenção da sua concentração dentro dos parâmetros de trabalho (SURTEC, 2011).

A manutenção do teor de cloreto pode ser feita através da adição de cloreto de níquel em solução, de acordo com as determinações analíticas. A falta de cloreto pode ser notada através de um aumento da diferença de potencial aplicado ao banho. Já o excesso produz depósitos mais claros, com estrutura cristalina mais fina tendendo a leve brilho (SURTEC, 2011).

O ácido bórico deve ser periodicamente analisado. Dentro da faixa operacional o ácido bórico tem pequeno efeito na aparência do depósito, mas baixas concentrações poderão causar "pitting" e queima, na camada depositada (SURTEC, 2011). O ácido bórico também tem a finalidade de reduzir as variações de pH no interior do banho, pois este é um ácido fraco e não dissocia-se totalmente, mantendo-se na solução como uma mistura de íons borato e ácido bórico não dissociado. Quando os íons hidrogênio são removidos pela sua redução, o ácido bórico, não dissociado, dissocia-se mantendo o pH. Quando há adição de ácido, íons borato se combinam com íons hidrogênio adicionais, formando ácido bórico não-dissociado (COMPANHIA..., 2001).

O ácido bórico tem fundamental importância na manutenção do pH do banho, pois quando o pH está baixo a solução causa depósitos foscos em toda a sua extensão e resultará em um elevado consumo de abrillantadores para se manter um trabalho aceitável. Do contrário, valores de pH muito altos, auxiliam a formação dos óxidos e hidróxidos de níquel, os quais são insolúveis, bem como pode provocar a precipitação de impurezas, como o ferro e outros metais, que podem se aderir na

superfície metálica e manchar a peça. Valores de pH entre 4,2 e 4,7, produzirão depósitos brilhantes e com nivelamento, conferindo melhor qualidade de trabalho (COMPANHIA..., 2001).

### 3.4 ADITIVOS PARA ELETRÓLITOS DE NÍQUEL

Os aditivos são substâncias utilizadas para melhorar a qualidade e a eficiência da deposição de diferentes banhos eletrolíticos sobre superfícies metálicas. Nos banhos de níquel (brilhante, semi-brilhante, fosco) essas substâncias conferem maior brilho e nivelamento na camada depositada, evitando a má formação dos eletrodepósitos. Devem-se utilizar estes aditivos mediante análise em célula de Hull, que indicará a quantidade a ser utilizada. As concentrações destes aditivos são sempre indicadas pelos fabricantes, pois a formulação dos mesmos sempre é realizada através de pesquisas internas, e protegida por segredo industrial. Essas soluções são denominadas comercialmente como molhador, abrilhantador e carregador as quais estão mais bem descritas a seguir (GALVA, 2006b):

#### 3.4.1 Molhador

Os agentes de brilho possuem propriedades umectantes. Deve-se utilizar este aditivo em peças com conformidades ou de excessiva contaminação orgânica, caso contrário poderá ser observada formação de “pitting’s”, que são rugosidades na superfície metálica. A composição química do molhador consiste basicamente em Álquil ou Lauril éter sulfato de sódio (GALVA, 2006b).

#### 3.4.2 Abrilhantador

É um aditivo secundário que confere forte efeito abrilhantador. Uma baixa concentração resultará na perda total de nivelamento e brilho na peça depositada. A composição química do abrilhantador tem como constituintes principais o 1,4-Butinodiol, e o ácido etileno-sulfônico, além de outros constituintes minoritários. Como se observa este aditivo contém ácido sulfônico, um dos constituintes dos detergentes em geral (GALVA, 2006b).

### 3.4.3 Carregador

É um agente de adição primário, e permite em termos de concentração, alta flexibilidade, tornando o controle do processo menos crítico. Este aditivo age de forma a estender a faixa de depósito brilhante, que é essencial para um bom nivelamento e ductibilidade. Baixas concentrações de carregadores proporcionam depósitos foscos na área de alta densidade de corrente. O aditivo é constituído basicamente de metanosulfonato de sódio e ácido octano 1-sulfonato de sódio, além de outros constituintes minoritários (GALVA, 2006b).

## 3.5 DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

Em uma análise é de fundamental importância saber o momento em que a reação está completa, ou seja, é necessário identificar o ponto de viragem. Para isso utilizam-se junto à solução a ser analisada substâncias denominadas indicadores. Durante as análises dos banhos de níquel, tais como níquel metálico, cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico necessita-se utilizar soluções indicadoras do ponto de viragem, que são murexida, cromato de potássio, entre outras. A composição química destas substâncias encontra-se na sequência.

### 3.5.1 Indicador Murexida

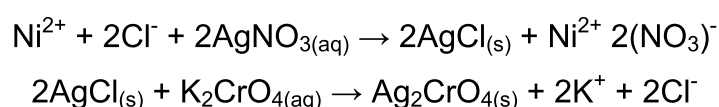
O indicador murexida é conhecido quimicamente como purpurato de amônio ou sal de amônio do ácido purpúrico, possui a fórmula molecular  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_6$  ou  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_6 \cdot \text{NH}_3$ , e é indicado para análise de metais em complexometria (MERCK, 2011). A coloração púrpura observada ao final da titulação é proveniente do indicador, pois como observa-se este apresenta em sua composição ácido purpúrico, de coloração púrpura, o qual demonstra a reação completa entre o íon de níquel e o agente complexante EDTA (Ácido Etilenodiaminotetracético) (SILVA et. al., 2008).



### 3.5.2 Indicador Cromato de Potássio 2%

O cromato de potássio ( $K_2CrO_4$ ) é um indicador químico de coloração amarelada, o qual é utilizado para a identificação de íons cloretos em soluções, através da reação dos íons  $Cl^-$  com o nitrato de prata ( $AgNO_3$ ).

Ao final da reação observa-se a formação de um precipitado de coloração marron-avermelhado de cromato de prata ( $Ag_2CrO_4$ ), como pode ser observado (TÉCNICAS..., 2011):

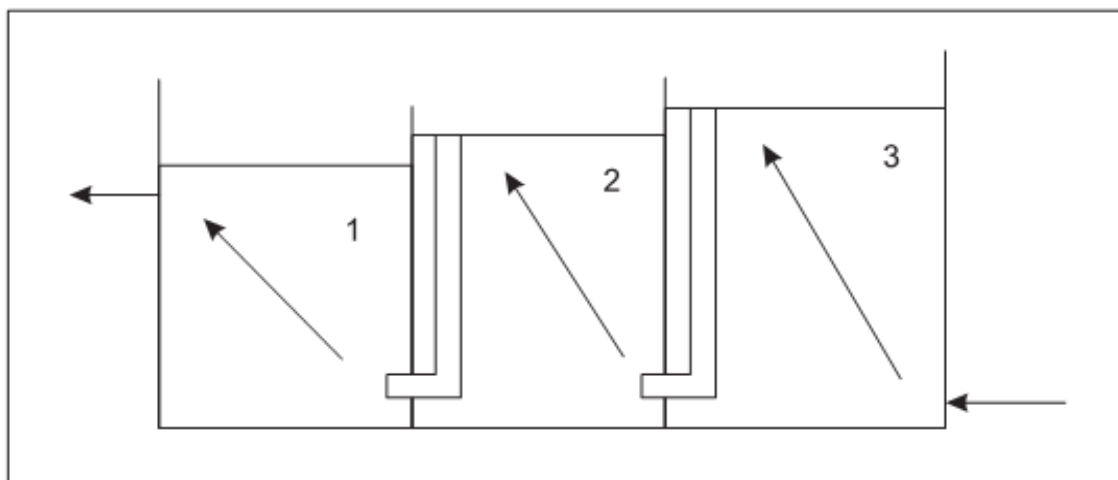


## 3.6 PROCESSOS DE GERAÇÃO DE EFLUENTES EM INDÚSTRIA GALVÂNICA DO SUDOESTE DO PARANÁ

Para a realização deste trabalho de pesquisa utilizou-se efluente de níquel oriundo do processo de galvanoplastia de uma Indústria Galvânica da região Sudoeste do Paraná. Para tanto, necessita-se conhecer o processo de geração deste efluente.

Os efluentes gerados na empresa são oriundos dos processos de enxágues das peças produzidas, sendo que o processo de eletrodeposição exige condições específicas entre cada processo, ou seja, após o desengraxante alcalino é necessário fazer vários enxágues para que não ocorra arraste de material alcalino para o próximo processo que é de decapagem ácida e assim sucessivamente. Logo, o efluente é gerado pelo arraste do líquido através do sobrenado de líquido, isto ocorre porque é deixada água limpa em certa vazão corrente em cada tanque e por processo de cascata o líquido escoar do tanque menos concentrado para o mais concentrado (Figura 2), caindo em canaletas no piso do setor e seguindo por tubulações até a estação de tratamento de efluentes.

Além dos efluentes gerados pelos processos de enxágue tem-se a geração causada pela troca dos produtos, ou seja, após certo período de uso o produto perde seu efeito e deve ser trocado por um produto novo, e o produto usado é descartado e deve ser tratado na estação de tratamento de efluentes.



**Figura 2** – Enxágue em cascata com entrada de água no tanque 3 e saída no tanque 1.  
**Fonte:** (Companhia..., 2001).

O efluente gerado apenas com níquel, não é possível monitorar, pois ele é misturado ao efluente ácido e alcalino dos processos de desengraxe e decapagem. A geração deste efluente totaliza 20 m<sup>3</sup> por semana, num regime de trabalho de 8 horas por dia. Os demais efluentes são oriundos do processo de cromagem e totalizam 5 m<sup>3</sup> por semana, também em regime de trabalho de 8 horas por dia.

### 3.7 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL

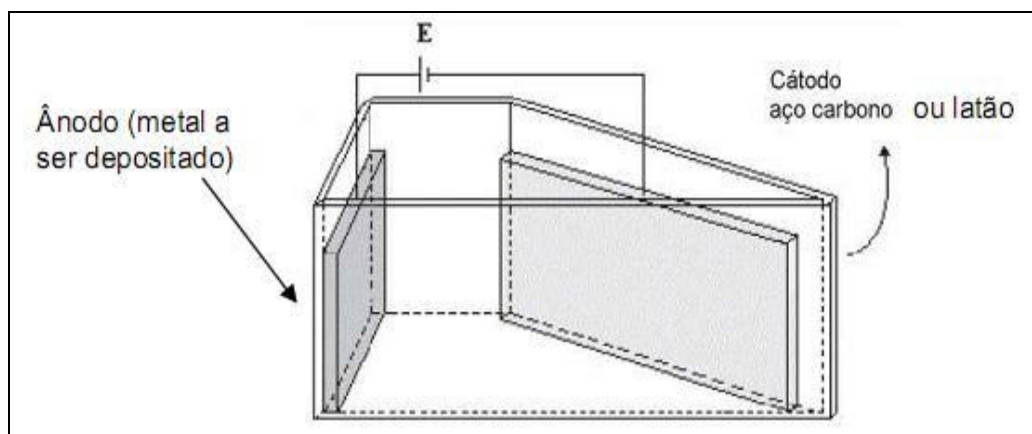
Um eletrólito é uma solução composta de agentes químicos, dos quais cada um tem uma determinada influência sobre as propriedades do eletrodepósito metálico obtido. Gerar um depósito com as características desejadas requer certo conhecimento da composição do eletrólito (PONTE, 2012).

Na maioria dos eletrólitos atualmente são adicionados aditivos orgânicos que influenciam no brilho, ductilidade, polimento da superfície e outras propriedades do depósito metálico. Podem ocorrer problemas que tem certa influência sobre as propriedades dos depósitos metálicos visíveis a olho nu sob condições normais de trabalho. Ponte (2012), ainda cita que às vezes, um desvio da composição considerada ótima pode ser reconhecido prontamente pela variação de um parâmetro como temperatura do banho, intensidade de corrente, pH, limpeza, entre outros, o que leva à necessidade de experiências para identificar o defeito que está ocorrendo.

No entanto, tais experiências não devem ser realizadas nos banhos galvânicos propriamente ditos, mas sim, em ensaios simples e relativos a estes banhos. A célula de Hull é um equipamento adequado para este tipo de análise. O essencial da prova da célula de Hull consiste em reconhecer a aparência do depósito metálico sobre uma placa teste (geralmente ligada como catodo) submetida ao domínio de uma densidade de corrente determinada e regulável. Justamente pelas diferenças de aparência do depósito metálico obtido em comparação com os depósitos normais obtidos com densidade de corrente diferente reconhece-se faltas ou excessos de determinados aditivos (PONTE, 2012).

A Célula de Hull (Figura 3) é uma miniatura do tanque para produção de revestimento eletrolítico projetado para produzir depósitos catódicos que registram as características da eletrodeposição em todas as densidades de corrente no âmbito da escala de operação. As características dos depósitos obtidos dependem das condições do banho com relação aos componentes primários, aditivos e impurezas. A Célula de Hull possibilita ao operador experiente determinar os seguintes fatores com relação aos banhos de eletrodeposição: limites aproximados de densidade e brilho desejados; concentrações aproximadas dos constituintes primários dos banhos; concentrações dos aditivos; impurezas metálicas ou orgânicas e ainda averiguação das condições do banho (SILVA et. al., 2006).

Além de poder avaliar todos os itens citados acima, a Célula permite observar o painel na parte de trás observando o poder de penetração em densidades de corrente muito baixas, o que permite identificar uma série de possíveis defeitos ou problemas que podem ocorrer nestas condições.



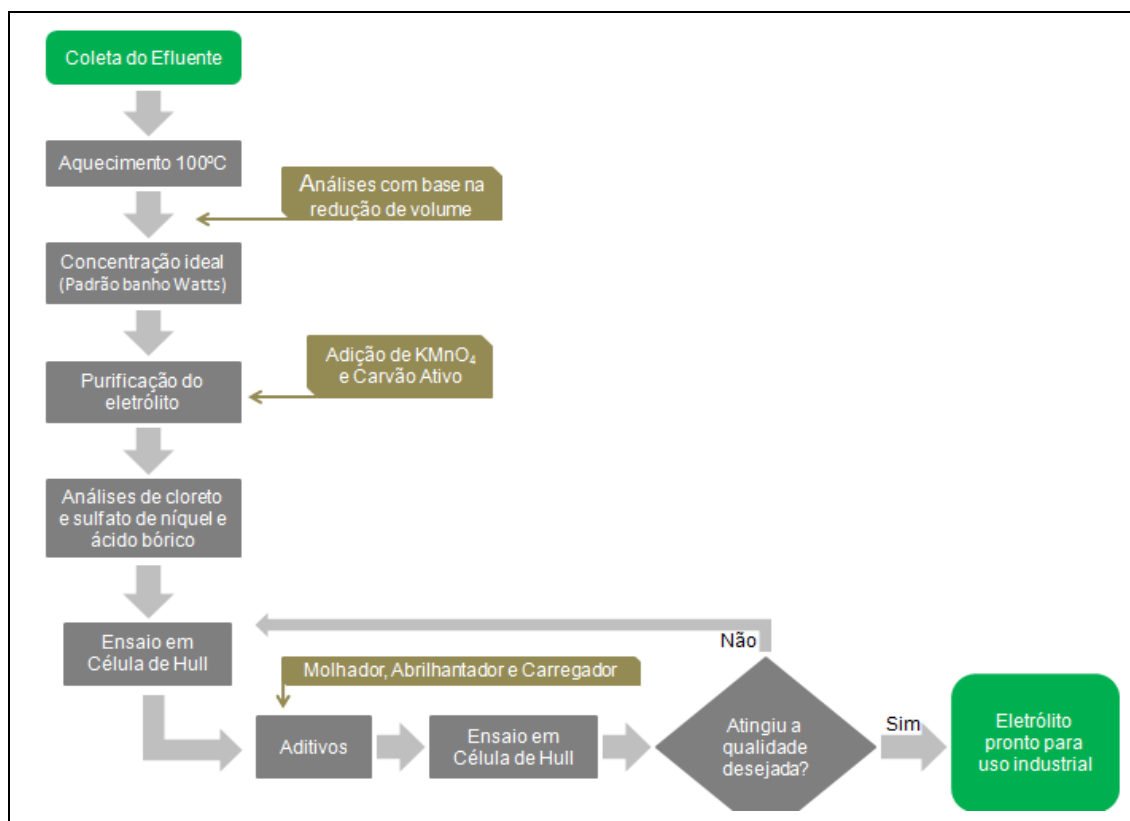
**Figura 3** – Diagrama esquemático da Célula de Hull.

**Fonte:** (Silva, et. al., 2006)

O essencial da célula de Hull é o reconhecimento da aparência do depósito metálico sobre uma placa teste, o cátodo, submetida ao domínio de uma densidade de corrente determinada e regulável (SILVA, et. al., 2006). Observando-se as diferenças na aparência do depósito metálico obtido em comparação com os depósitos normais é que se reconhecem faltas ou excessos de determinados aditivos, podendo assim efetuar possíveis correções visando atingir uma melhor qualidade para o eletrólito.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

A parte experimental do projeto segue determinados procedimentos, os quais foram divididos em etapas e melhor visualizados no fluxograma da Figura 4.



**Figura 4** – Fluxograma do processo de recuperação do efluente até transformação em eletrólito.

### 4.1 COLETA DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA - NÍQUEL

As atividades deste trabalho foram desenvolvidas com o intuito de utilizar o efluente de níquel, também conhecido como enxágue do processo de produção galvânico, dando a este uma utilidade, evitando que o mesmo contamine o ambiente.

O efluente de níquel foi coletado em uma Indústria de Galvanoplastia no Sudoeste do Paraná.

Foi coletado 15 litros de amostra do efluente de níquel, sob temperatura de 25 °C e pH próximo de 6,0.

A coleta de efluente foi realizada no dia que antecede a troca dos enxágues, pois a cada semana é necessário descartar os enxágues mais concentrados para a

estação de tratamento de efluentes. Dessa forma, o efluente utilizado apresenta elevada concentração de níquel. Após a coleta da amostra, esta foi acondicionada, sob temperatura ambiente em embalagens de 5 litros, embalagens essas previamente lavadas e enxaguadas com água deionizada, para evitar contaminação.

O efluente estava bastante diluído e necessitou-se concentrá-lo para formar um eletrólito com características mais próximas da aplicação.

#### 4.2 PROCESSO DE CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS DE EFLUENTE DE GALVANOPLASTIA - NÍQUEL

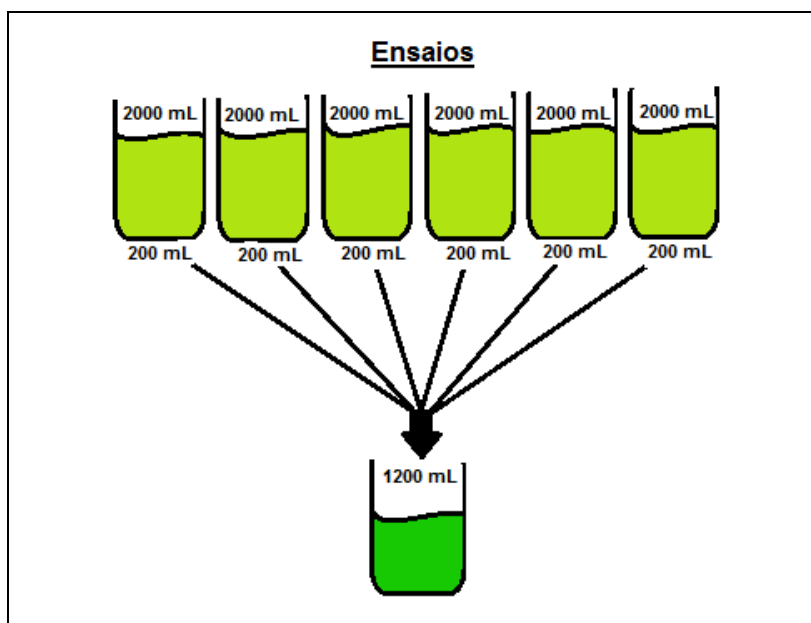
Para realizar as atividades desse projeto não se tinha referências suficientes para saber em quanto tempo o efluente de níquel sendo aquecido a 100 °C iria atingir a concentração ideal (Tabela 1) para um eletrólito industrial.

**Tabela 1** - Concentração para os constituintes dos banhos de níquel tipo Watts.

<b>Composição</b>	<b>Faixa de Concentração (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentração ideal (g L<sup>-1</sup>)</b>
Níquel Metálico	----	80
Sulfato de Níquel	240 – 300	300
Cloreto de Níquel	40 – 60	80
Ácido Bórico	25 – 40	45

**Fonte: Adaptado de COMPANHIA..., 2001.**

Portanto antes de iniciar o aquecimento fez-se uma análise titulométrica dos constituintes (níquel metálico, cloreto de níquel, sulfato de níquel e ácido bórico), seguindo-se o procedimento descrito por APHA (1995), o qual pode ser observado no anexo 1. O aquecimento foi realizado em chama de gás, sobre a bancada seguindo-se o fluxograma descrito na Figura 5.



**Figura 5** – Fluxograma do processo de aquecimento do efluente de níquel

O volume de 1200 mL que apresentava concentração de aproximadamente 36% da concentração de Níquel esperada e considerada ideal ( $80 \text{ g L}^{-1}$  de níquel metálico) foi novamente aquecido e acompanhado através de análises titulométricas dos constituintes baseando-se na redução do volume, seguindo o procedimento descrito por APHA (1995) como consta no anexo 1.

Dessa maneira pode-se dizer que foram utilizados 12 litros de efluente bruto, para se chegar em 400 mL de eletrólito concentrado. Isso ocorreu porque a concentração inicial de níquel no efluente estava muito baixa.

#### 4.3 PROCESSO DE PURIFICAÇÃO DO ELETRÓLITO

Quando o eletrólito atingiu a concentração considerada ideal, iniciou-se o processo de purificação do mesmo. Na purificação utilizou-se o permanganato de potássio industrial e carvão ativo.

Adicionou-se permanganato de potássio e carvão ativo, ambos na concentração de  $2 \text{ g L}^{-1}$  para purificar o eletrólito formado. Segundo HERBST et. al. (2004) a matéria orgânica presente no eletrólito é facilmente oxidada por permanganato de potássio em meio ácido. A reação que explica o processo de oxidação do carbono é a seguinte:



Pode-se observar que na reação o manganês é oxidado em presença de matéria orgânica, favorecendo a formação de dióxido de carbono e água, que retira o carbono da solução do eletrólito, deixando-o ausente de contaminação orgânica.

O carvão ativo tem a função de adsorver as substâncias indesejáveis presentes no meio eletrolítico. Dessa maneira o carvão ativado, neste caso em pó, possui uma superfície de contato maior que o carvão ativado granular, podendo remover íons de ferro, cromo, e os íons de potássio formados na reação anterior.

Após ter adicionado o carvão ativado e o permanganato de potássio o eletrólito adquiriu coloração roxa, característica do permanganato de potássio. Para tanto, deixou-se o eletrólito sem agitação durante um período de oito horas, para que o carvão ativo em pó e o  $KMnO_4$  pudesse decantar e permitir a filtração.

#### 4.4 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL

Com o auxílio do retificador, desengraxou-se o corpo de prova com desengraxante eletrolítico, utilizando de 10 A por 1 minuto, sendo o corpo de prova o pólo negativo e a chapa de aço o pólo positivo.

Em seguida enxaguou-se o corpo de prova em água corrente, montando-se a célula com o pólo positivo no ânodo e o negativo no cátodo (corpo de prova). Para realizar-se o ensaio é necessário observar o tempo e a densidade de corrente utilizados no processo

Ligou-se o agitador e o retificador, acertando-se a amperagem em 2A, marcando o tempo necessário para a realização da análise. Após a análise completa, retirou-se o corpo de prova da cubeta, enxaguando-o. Analisou-se a camada depositada, se está irregular, com manchas, amarelada, queimada, ou está de boa qualidade.

Depois de realizado o ensaio identificou-se a peça, com informações referentes ao banho utilizado, a referência, contendo a data da análise, e se o ensaio foi feito com o banho original, ou com aditivos.



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após toda a realização do projeto, podem-se dividir os resultados em três etapas. Concentração do efluente em função do aquecimento; ensaio em Célula de Hull e por fim a relação custo/benefício do projeto.

### 5.1 CONCENTRAÇÃO DO EFLUENTE EM FUNÇÃO DO AQUECIMENTO

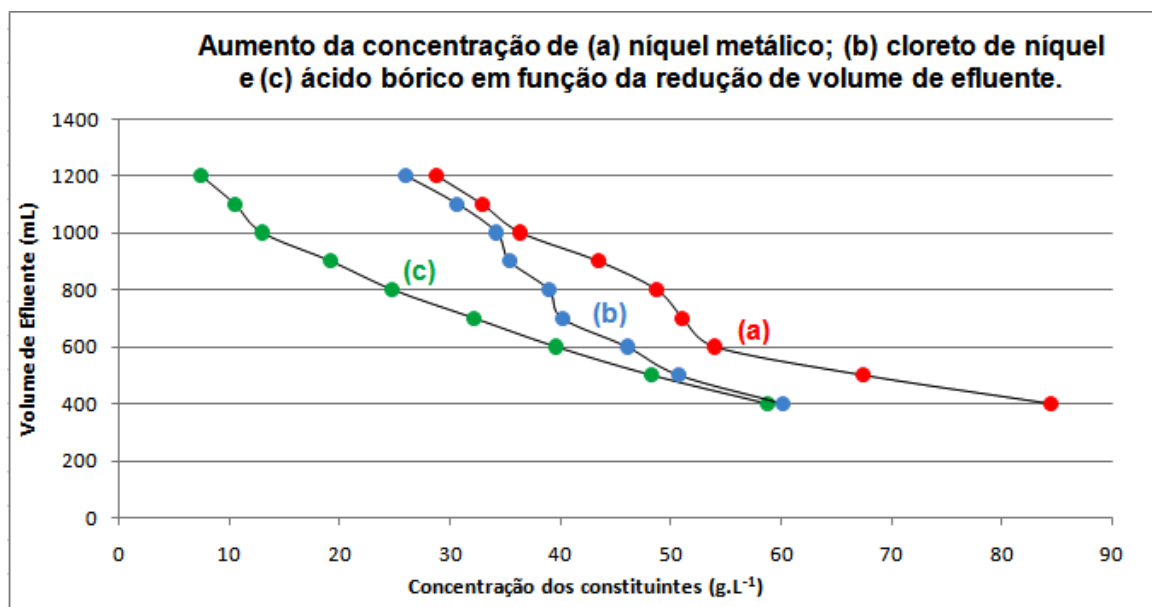
Observou-se que à medida que o efluente de níquel era aquecido, a concentração aumentava significativamente. A Tabela 2 apresenta os valores das concentrações de níquel metálico, cloreto e sulfato de níquel, e ainda ácido bórico, aumentando conforme o efluente foi aquecido.

**Tabela 2** – Resultados obtidos nas análises do efluente com base na redução em cada 100 mL de volume e percentagem na concentração ideal esperada.

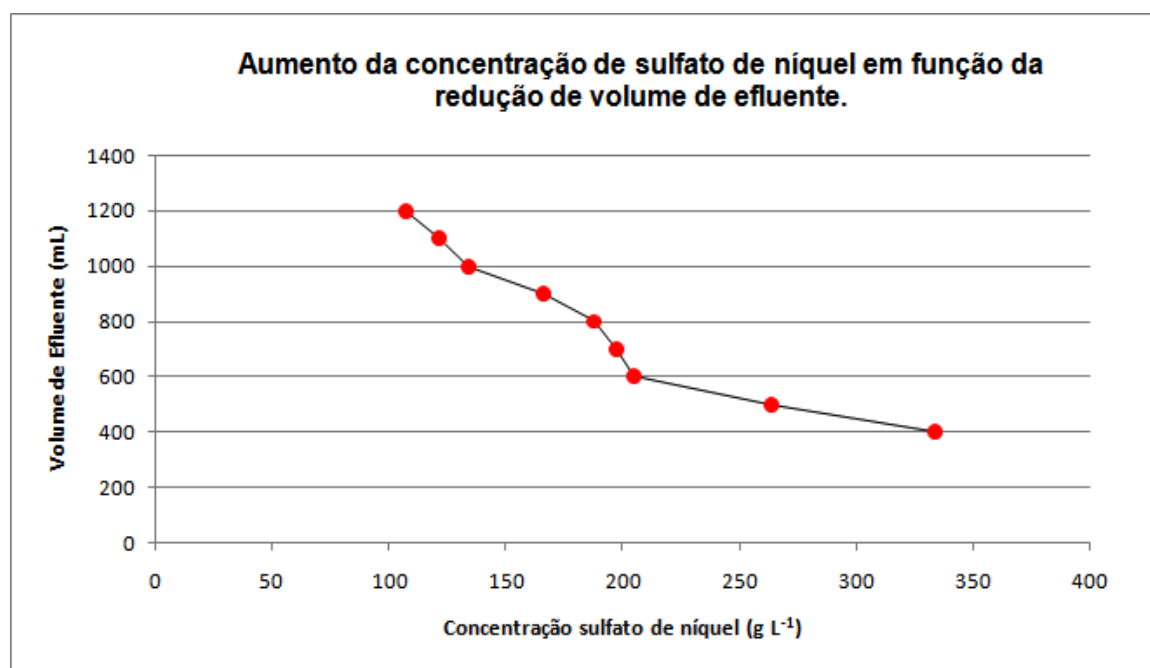
Volume (mL)	Tempo (min.)	Ni <sup>0</sup> (g L <sup>-1</sup> )	NiCl <sub>2</sub> (g L <sup>-1</sup> )	NiSO <sub>4</sub> (g L <sup>-1</sup> )	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (g L <sup>-1</sup> )	Concentração Final (%)
1200	---	28,75	25,93	107,01	7,43	35,9
1100	18	32,87	30,65	121,19	10,5	41,1
1000	34	36,39	34,19	133,83	13,1	45,5
900	47	43,43	35,36	166,24	19,2	54,3
800	59	48,71	38,91	187,34	24,8	60,9
700	70	51,11	40,14	197,35	32,2	63,9
600	80	54,01	45,97	204,31	39,6	67,5
500	88	67,51	50,72	263,35	48,3	84,4
400	97	84,52	60,12	333,62	58,8	100

\* A porcentagem foi calculada baseando-se na concentração de níquel metálico, levando-se em consideração a concentração final de aproximadamente 80 g.L<sup>-1</sup>.

Os dados presentes na Tabela 2 podem ser observados através de gráficos nas Figuras 6 e 7.



**Figura 6** – Aumento da concentração de (a) níquel metálico (b) cloreto de níquel (c) ácido bórico em função da redução de volume do efluente.

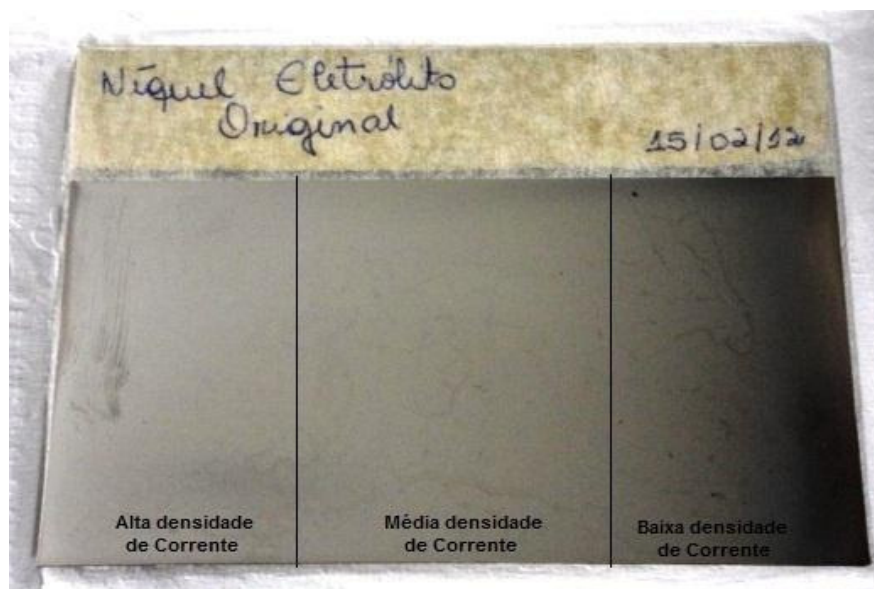


**Figura 7** – Aumento da concentração de sulfato de níquel em função da redução de volume.

## 5.2 ENSAIO EM CÉLULA DE HULL

Realizou-se o ensaio em Célula de Hull, inicialmente com o eletrólito original obtido no processo de concentração. A Figura 8 mostra a Célula de Hull deste primeiro ensaio, onde pode-se observar que a camada de níquel depositada ficou

muito fosca, sem brilho, e também apresentou na área de baixa densidade de corrente, uma forte mancha escura.



**Figura 8** – Ensaio em Célula de Hull com o eletrólito de níquel original obtido da concentração do efluente.

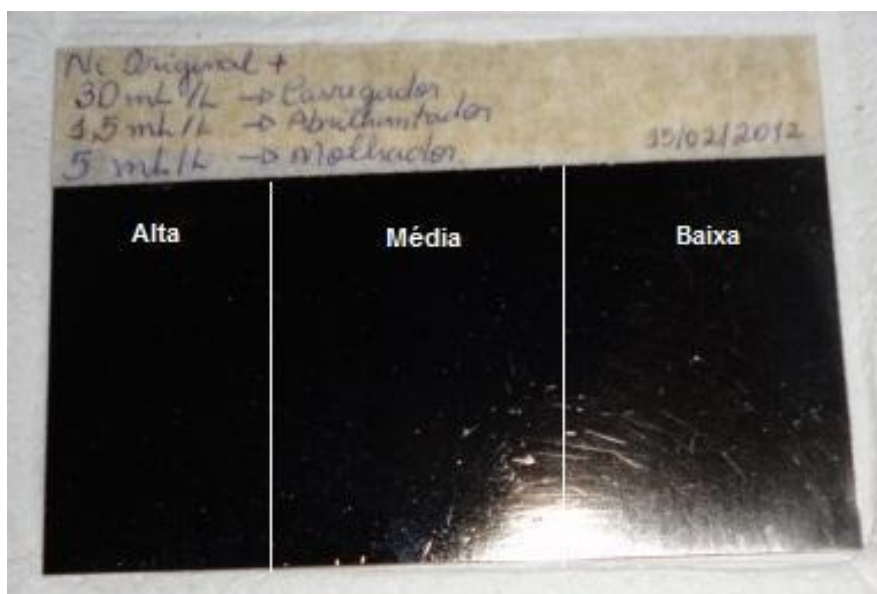
O eletrólito de níquel possui alguns aditivos (molhador, abrillantador e carregador) que auxiliam na qualidade da camada de níquel depositada, ou seja, somente os sais, não são suficientes para garantir a estabilidade e qualidade da camada depositada. Na água de enxágue, pode-se afirmar que havia pequenas concentrações de aditivos. Porém durante o aquecimento, esses aditivos perdem sua funcionalidade devido à alta temperatura que o efluente foi submetido, e isso pode ser evidenciado na deposição do primeiro ensaio na Figura 8. Em condições normais de operação a temperatura do eletrólito de níquel não ultrapassa os 60 °C, e no aquecimento ultrapassou 100 °C.

Observou-se na região de alta densidade de corrente, sinais semelhantes a riscos, mas isso não é problema do eletrólito e sim é um defeito provocado pela impressão digital deixada durante a realização do ensaio, deixando a peça manchada. Excluindo esse problema, e levando-se em consideração a camada formada nas regiões de alta e média densidade de corrente, pode-se afirmar que a camada está nivelada e uniforme. Porém observa-se que na região de baixa densidade de corrente não ocorreu deposição suficiente até o final do corpo de prova, como pode ser observado na lateral superior, à direita, onde se observa uma

mancha amarelada do latão onde não ocorreu deposição de níquel e a Célula ficou com coloração escurecida.

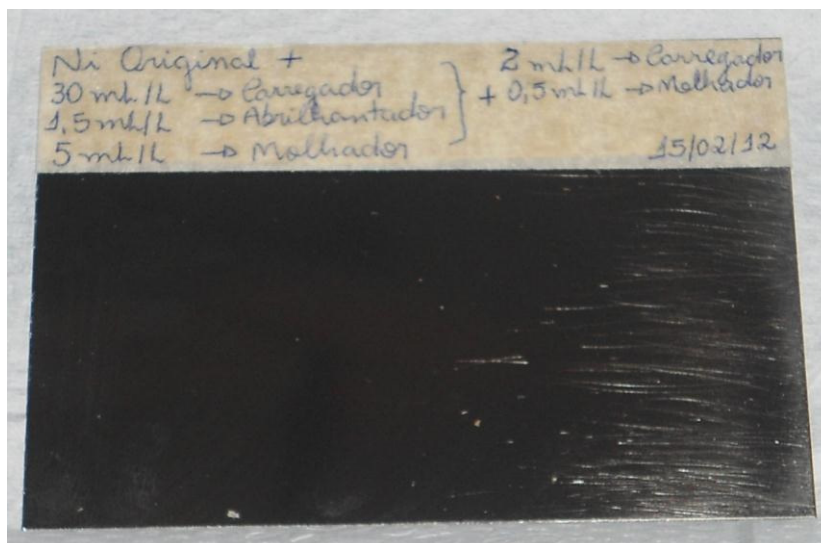
Portanto este primeiro ensaio apresentou características de um eletrólito semi-brilhante, isto é, sem brilho e com características bem adversas a um eletrólito que deve produzir peças com qualidade e aspecto visual especular.

Como o eletrólito não atingiu as características adequadas de deposição realizou-se um novo ensaio adicionando-se quantidades conhecidas de aditivos no eletrólito de níquel, para verificar as características do depósito. Fez-se então a montagem de um banho novo, considerando o anterior, um eletrólito sem aditivos. Adicionou-se então:  $1,5 \text{ mL L}^{-1}$  de Abrilhantador;  $30 \text{ mL L}^{-1}$  de Carregador e  $5 \text{ mL L}^{-1}$  de Molhador, e o resultado pode ser observado na Figura 9.



**Figura 9** – Ensaio em Célula de Hull com adição de ( $1,5 \text{ mL L}^{-1}$ ) de Abrilhantador; ( $30 \text{ mL L}^{-1}$ ) e Carregador e ( $5 \text{ mL L}^{-1}$ ) de Molhador.

Como se observa na Figura 9 o ensaio apresentou boas características de deposição e brilho. Mesmo com a adição destas quantidades de aditivos e levando-se em consideração as ótimas características do depósito, pode-se perceber que na região de baixa densidade de corrente a deposição está um pouco fosca e com pequenos riscos que não podem ser visualizados na imagem. Para corrigir tais defeitos fez-se um novo ensaio mantendo-se as concentrações anteriores de aditivos e colocando-se ainda  $2 \text{ mL L}^{-1}$  de Carregador e  $0,5 \text{ mL L}^{-1}$  de Molhador, e obteve-se um excelente resultado, como observa-se na Figura 10.



**Figura 10** – Ensaio em Célula de Hull com adição de ( $1,5 \text{ mL L}^{-1}$ ) de Abrilhantador; ( $32 \text{ mL L}^{-1}$ ) de carregador e ( $5,5 \text{ mL L}^{-1}$ ) de Molhador.

Embora a imagem não permita visualizar completamente e com clareza, pode-se observar que a camada está mais nivelada e com menos defeitos, tornando-se mais brilhante e com camada mais uniforme, ou seja, apresenta características semelhantes em pontos diferentes da chapinha, seja na região de alta, média ou baixa densidade de corrente. As ranhuras que aparecem na região de baixa densidade de corrente são devido à limpeza da peça, que provocou riscos na chapinha. Portanto não são decorrentes da camada depositada.

Os resultados na deposição da peça apresentaram-se satisfatórios, atingindo os objetivos propostos.

### 5.3 RELAÇÃO CUSTO/BENEFÍCIO

Para o aquecimento foi utilizado gás GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) utilizado em fogões a gás. O tempo de aquecimento foi de 38h54min. De acordo com informações obtidas no site Rede de Gás (2012) um fogão a gás de bancada com 2 bocas consome 3096 Kcal por hora de trabalho. Considerando que utilizou-se 38,9 horas de aquecimento em fogão de bancada de 2 bocas pode-se dizer que foram gastos 120.434,4 Kcal ( $3.096 \text{ Kcal} \times 38,9 \text{ horas}$ ).

Halliday et. al. (2010) afirmam que uma caloria, equivale a 0,00000163 Kwh de energia. Utilizaram-se estas transformações, pois se considera a energia utilizada como energia elétrica, que é a forma de energia mais convenientemente utilizada.

Portanto efetuando-se os cálculos pode-se dizer que foram gastos 140,065 Kwh de energia elétrica. A empresa que forneceu as amostras paga atualmente um valor de R\$ 0,207183 por 1 Kwh de energia elétrica. Como o projeto foi executado no laboratório da empresa, utiliza-se o custo de energia que a empresa tem. O projeto demandou mais gasto com carvão ativado, permanganato de potássio, e aditivos como molhador, carregador e abrillantador.

Para se determinar o custo dos aditivos foi necessário determinar antes a densidade destes produtos, pois o produto é vendido em Kg e no projeto utilizou-se determinados volumes destes aditivos. A densidade foi determinada em laboratório e obteve-se os seguintes resultados:

- Molhador – aproximadamente 1 g L<sup>-1</sup>;
- Abrillantador – aproximadamente 1,04 g L<sup>-1</sup>;
- Carregador – aproximadamente 1,04 g L<sup>-1</sup>.

Os volumes de aditivos foram transformados em massa pela densidade e podem ser visualizados na Tabela 3.

Não utilizou-se os sais de níquel (cloreto e sulfato) e nem o ácido bórico, pois após o aquecimento, conseguiu-se atingir a concentração considerada ótima para estes constituintes. Portanto não se utilizou nada destes constituintes.

Para melhor se entender os cálculos realizados pode-se observar a Tabela 3, onde traz os custos para elaboração do projeto e obtenção de aproximadamente 400 mL de eletrólito a partir de 12 L de efluente bruto.

**Tabela 3** – Custos detalhados de cada produto utilizado na recuperação do efluente de níquel considerando volume bruto de 12 litros.

Descrição	Consumo	Valor Unitário	Custo por Item
Energia Elétrica	140,065 Kwh	R\$0,207183 / Kwh	R\$ 29,02
Carvão Ativo	0,0008 Kg	R\$ 6,10 / Kg	R\$ 0,00488
KMnO <sub>4</sub>	0,0008 Kg	R\$ 15,41 / Kg	R\$ 0,01233
NiSO <sub>4</sub>	0 Kg	R\$ 16,64 / Kg	R\$ 0,00
NiCl <sub>2</sub>	0 Kg	R\$ 16,64 / Kg	R\$ 0,00
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0Kg	R\$ 3,90 / Kg	R\$ 0,00
Molhador	(5,5 mL) 0,0055 Kg	R\$ 4,25 / Kg	R\$ 0,0234
Abrillantador	(1,5 mL) 0,00156 Kg	R\$ 16,80 / Kg	R4 0,0262
Carregador	(32 mL) 0,03328 Kg	R\$ 16,80 / Kg	R\$ 0,5591
Custo Total (Obtenção de aproximadamente 400 mL de Eletrólito)			R\$ 29,65

A Tabela 4 apresenta os valores aproximados para recuperar volumes maiores de efluente. Esta aproximação considera que as características iniciais do

efluente sejam iguais às do efluente usado neste projeto. Bem se sabe que as características iniciais do efluente variam de um dia para outro, pois podem ocorrer variações no pH, temperatura e principalmente na concentração dos constituintes que estão diluídos no efluente (águas de enxágue).

**Tabela 4** – Custo aproximado para recuperar outros volumes de efluente de níquel seguindo a mesma metodologia.

<b>Volume de Efluente (L)</b>	<b>Volume de Eletrólito Obtido (L)</b>	<b>Custo total aproximado</b>
12	0,40	R\$ 29,65
50	1,67	R\$ 123,54
100	3,33	R\$ 247,10
500	16,67	R\$ 1.235,42
1000	33,33	R\$ 2.470,83
5000	166,67	R\$ 12.354,20
10000	333,33	R\$ 24.708,33

É interessante ressaltar que estes valores podem variar dependendo do fornecedor que fornece os produtos para eletrólitos de níquel, ou seja, o valor do Kwh de energia pode variar de uma mês para outro e os produtos podem variar de preço de um fornecedor para outro. Estes preços foram considerados de acordo com o fornecedor usado pela empresa que forneceu as amostras. Outro fator interessante a ser observado é que neste cálculo a energia esta sendo considerada com eficiência máxima de 100%, ou seja, na prática isto não ocorre, pois parte dessa energia é dissipada e é necessário mais energia para suprir essa perda.

É importante lembrar que quando se faz aproximações corre-se o risco de multiplicar erros, ou seja, podem ter ocorridos problemas no desenvolvimento inicial do projeto e quando se faz aproximações como na Tabela 4, esses erros são projetados juntos, aumentando-se a percentagem.

Um dos objetivos deste trabalho é comparar o custo deste processo com o custo do tratamento deste efluente. Para tanto fez-se um ensaio em laboratório para verificar o custo do tratamento.

Neste ensaio utilizou-se 1L de efluente de níquel da mesma amostra usada no projeto com as mesmas características do efluente usado na recuperação. A Tabela 5 traz os valores do custo para tratar 1L deste efluente. O efluente depois de tratado foi filtrado para reter o lodo e eliminar o máximo de água possível, sendo assim produziu cerca de 110 mL de lodo com baixa umidade.

**Tabela 5** – Custos detalhados de cada produto utilizado no tratamento do efluente de níquel considerando volume bruto de 1L.

<b>Descrição</b>	<b>Consumo</b>	<b>Custo Unitário</b>	<b>Custo por Item</b>
Cal Hidratada	0,001 Kg	R\$ 0,40 / Kg	R\$ 0,0004
Hidróxido de Sódio	0,005 Kg	R\$ 2,10 / Kg	R\$ 0,0105
Hipoclorito de Sódio	0,002 Kg	R\$ 2,14 / Kg	R\$ 0,0043
Polissulfato de Alumínio	0,009 Kg	R\$ 1,92 / Kg	R\$ 0,0173
Polímero (Floculador)	0,0001 Kg	R\$ 16,9 / Kg	R\$ 0,0017
Lodo Produzido	0,00011 m <sup>3</sup>	R\$ 350,00 / m <sup>3</sup>	R\$ 0,0385
<b>Custo Total (Tratamento de 1L de Efluente)</b>			<b>R\$ 0,0727</b>

É importante destacar que o lodo é prensado e depois é destinado em Aterro Industrial Classe I. Para tanto, tem-se um custo de destinação deste resíduo que na empresa atualmente é de R\$ 350,00.m<sup>-3</sup>.

Assim como fez-se no processo de recuperação do efluente por aquecimento, a Tabela 6 traz os valores do custo no tratamento deste efluente para volumes de efluente maiores, sendo também, consideradas as mesmas características do efluente.

**Tabela 6** – Custo aproximado para tratar outros volumes de efluente de níquel seguindo a mesma metodologia.

<b>Volume de Efluente tratado (L)</b>	<b>Custo Total</b>
1	R\$ 0,0727
12	R\$ 0,8724
50	R\$ 3,635
100	R\$ 7,27
500	R\$ 36,35
1000	R\$ 72,70
5000	R\$ 363,5
10000	R\$ 727,00

A Tabela 7 apresenta os valores do custo total do tratamento de efluente de níquel e também os valores do custo na recuperação deste mesmo efluente para diferentes volumes.



**Tabela 7** – Comparação entre a recuperação e o tratamento de efluente de níquel com características iguais.

<b>Volume de Efluente (L)</b>	<b>Custo na Recuperação</b>	<b>Custo no Tratamento</b>
12	R\$ 29,65	R\$ 0,8724
50	R\$ 123,54	R\$ 3,635
100	R\$ 247,10	R\$ 7,27
500	R\$ 1235,42	R\$ 36,35
1000	R\$ 2470,83	R\$ 72,70
5000	R\$ 12354,20	R\$ 363,50
10000	R\$ 24708,33	R\$ 727,00

Quando comparado a recuperação com o tratamento deste efluente de níquel, observa-se que o tratamento do efluente é extremamente mais vantajoso no quesito economia do que recuperar tal efluente pelo processo de evaporação e concentração proposto. O que mais encarece o processo de recuperação é a energia gasta para evaporar a água presente no efluente e concentrá-lo. Esta energia corresponde a aproximadamente 97,88% do custo total envolvido na recuperação do efluente. Se usado energia elétrica pode-se dizer que este projeto torna-se inviável economicamente para a empresa. Sendo assim é mais vantajoso tratar e descartar corretamente o efluente, comprando quando necessário os produtos para manutenção dos eletrólitos já instalados na empresa, do que gastar uma quantidade consideravelmente alta de energia elétrica.

## 6 CONCLUSÃO

Os objetivos propostos de aquecer e concentrar o efluente; efetuar as análises para verificar aumento de concentração; purificar o eletrólito, e realizar ensaio em Célula de Hull buscando qualidade na deposição foram alcançados.

Mas quando comparado o gasto com energia para recuperar e reaproveitar o resíduo, e o gasto para tratar e descartar o resíduo para um aterro classe I, observou-se que o tratamento e recuperação do resíduo não foi viável.

O projeto pode ser viável se for implantado em uma empresa onde se tem energia sendo dissipada, isto é, perda através de processos térmicos presentes na estrutura da empresa, podendo ser energia proveniente de caldeiras, fornos e fogões, onde ocorrem perdas. Sendo assim essa energia poderia ser reaproveitada para o aquecimento, mas deve-se ressaltar que é necessário um estudo mais detalhado de custos e benefícios, baseando-se na realidade e observando-se a estrutura física de cada empresa para decidir se é viável a implantação deste projeto, visto que o efluente é gerado continuamente nos processos de produção e é necessário destiná-lo corretamente.

## 7 REFERÊNCIAS

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard Methods for the Examinations for Water and Wastewater**. Whashington, D.C: 19th Edition, 1995.

BRASIL, Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Condições e padrões de lançamentos de efluentes**. Resolução nº 357, 2005.

CAPARROZ, Fernando. **Galvanoplastia**. Disponível em:  
<<http://www.fernandocaparroz.kit.net/rotogravura/galvanoplastia.htm>>. Acesso em 09/08/11.

CITRA. **Manual de Galvanoplastia de Níquel**. São Paulo, 2003.

COMPANHIA PERNANBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: tipologia Galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ, 2001.

DILETA. **Manual do Processo de Niquelagem e Cromagem**. São Paulo, 2004.

DIVINO, Daniela do Amor; CARLETTO, Eduardo. **Minimização do teor de níquel e cromo em resíduos de indústrias galvanicas**. Pato Branco: Trabalho de Conclusão de Curso – UTFPR, 2008.

FOLDES, P. A. **Galvanotécnica Prática**. Editora Polígono, São Paulo, SP, 1973.

GENTIL, V. **Corrosão**. Quinta edição. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.

GALVANO. **Eletrodepósitos de Níquel**. Disponível em:  
<<http://www.galvano.com.br/eletrodepniquel/eletrodepniquel.htm>>. Acesso em:08/09/11.

GALVA, Boletim Técnico. **Processos de Níquel Brilhante para banhos parados**. Disponível em:  
<[http://www.galva.com.br/?on=produtos&in=boletim\\_tecnico&produto\\_id=41](http://www.galva.com.br/?on=produtos&in=boletim_tecnico&produto_id=41)>. Galvabril, 2006a.  
Acesso em: 10/10/11.

GALVA, Boletim Técnico. **Aditivos para eletrólitos de Níquel**. Disponível em:  
<[http://www.galva.com.br/?on=produtos&in=boletim\\_tecnico&produto\\_id=42](http://www.galva.com.br/?on=produtos&in=boletim_tecnico&produto_id=42)>. Galvabril, 2006b.  
Acesso em: 24/11/11.

GÁS, Rede de. **Gás natural e gás GLP**. Disponível em:  
<[http://www.altoqi.com.br/suporte/hydros/Crit\\_hidro/Rede\\_de\\_gas.htm](http://www.altoqi.com.br/suporte/hydros/Crit_hidro/Rede_de_gas.htm)>. Acesso em 24/04/2012.

HALLIDAY, David. RESNICK, Robert. WALKER, Jearl. **Fundamentos de Física 4: óptica e física moderna**. Vol. 4, 8ª Edição. Rio de Janeiro – RJ: LTC, 2010.

HERBST, M. H. MACÊDO, M. I. ROCCO, A. M. **Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar**. Universidade Federal do Rio de Janeiro – RJ. Química Nova, Vol. 27, nº 6, São Paulo, 2004. ISSN: 0100-4042.

HILSDORF, J. W.; BARROS, N. D.; TASSARINI, C. A., COSTA, I. **Química Tecnológica**. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2004.

MERCK, C. **Indicador Murexida**. Disponível em:  
<[http://www.merck-chemicals.com/brazil/murexida/MDA\\_CHEM-06161/p\\_0u2b.s1LthYAAAEWtOEFVhTI](http://www.merck-chemicals.com/brazil/murexida/MDA_CHEM-06161/p_0u2b.s1LthYAAAEWtOEFVhTI)>. Acesso em 05/09/11.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. Primeira Edição, vol. 2. São Paulo: Editora IPT, 1993.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso Aplicado a Galvanoplastia**. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.

PONTE, Haroldo de Araújo. **Aplicação em Cella de Hull**. Apostila da disciplina de Eletroquímica Aplicada, Universidade Federal do Paraná, UFPR: Curitiba – PR, 2012.

RIBEIRO, K. D. F. RODRIGUES, S. **Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos**. Itumbiara - GO: ULBRA, Universidade Luterana do Brasil, 2010.

SILVA, P. H. P. OLIVEIRA, A. NEVES, E. A. FARIA, R. C. **Titulações potenciométricas de cátions metálicos tendo como eletrodo indicador o sistema Cu/Cu (II) – EDTA**. Química Nova, Universidade Federal de São Carlos – SP, 2008.

SILVA, P. G., et. al. **Estudo Eletroquímico de um novo Banho Galvânico de Zinco Alcalino Livre de Cianetos**. Química Nova. V. 29, nº 1, 15-19, 2006.

SURTEC, Manual do Fornecedor. **Toxicologia do Níquel**. Disponível em:  
<<http://www.surtec.com.br/bts/Eleto/ST852Br.pdf>>. Acesso em 09/08/11.

TÉCNICAS DE ANÁLISE. Disponível em:  
<[http://acd.ufrj.br/consumo/disciplinas/t\\_qb\\_tecanalises.htm](http://acd.ufrj.br/consumo/disciplinas/t_qb_tecanalises.htm)>. Acesso em: 24/11/11.

**ANEXO I – METODOLOGIAS UTILIZADAS PARA AS ANÁLISES DE TITULAÇÃO DOS CONSTITUINTES DO ELETRÓLITO DE NÍQUEL SEGUINDO PROCEDIMENTO DESCRITO POR APHA (1995).**

- Análise de Ácido Bórico em eletrólito de Níquel

Materiais e Reagentes:

- Bureta;
- Pipeta de 1 mL;
- Béquer de 50 mL;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Pêra;
- Espátula;
- Manitol P.A.;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup>;
- Solução indicadora de púrpura de bromocresol 1%;

Procedimento:

Coletou-se a amostra no béquer de 50 mL, e com o auxílio da pêra colocou-se 1 mL da amostra no erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 2 a 3 gotas de púrpura de bromocresol 1% e acrescentou-se manitol P.A. aos poucos até formar uma pasta homogênea e firme. Titulou-se com hidróxido de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração azul. Lendo-se a quantidade de titulante gasto efetuaram-se os cálculos.

$$[\text{ácido bórico (g L}^{-1}\text{)}] = V(\text{mL}) \text{ gastos de NaOH} \times 6,189$$

Este constituinte é usado com a finalidade de reduzir a variação do pH, atuando como tampão. O ácido bórico é um ácido fraco, mantendo-se na solução como uma mistura de íons borato e ácido bórico não dissociado. Portanto multiplica-se o volume de titulante por 6,189, que indica a concentração de íons borato e ácido bórico não dissociado. Quando os íons hidrogênio são removidos pela sua redução,

o ácido bórico, não dissociado, dissocia-se mantendo o pH. Quando há adição de ácido, íons borato se combinam com íons hidrogênio adicionais, formado ácido bórico não-dissociado.

- Análise de Níquel Metálico

Materiais e Reagentes:

- Bureta;
- Pipeta de 1 mL;
- Béquer de 50mL;
- Erlenmeyer de 250mL;
- Proveta;
- Pêra;
- Indicador murexida;
- Hidróxido de amônio P.A;
- Pipeta de 10 mL;
- Água destilada.
- Solução de EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup>;

Procedimento:

Coletou-se a amostra no béquer de 50 mL, e com o auxílio da pêra, colocou-se 1 mL da amostra no erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 100 mL de água destilada, 10 mL de hidróxido de amônio e uma pitada de indicador murexida. Em seguida titulou-se com EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração púrpura. Lendo-se a quantidade de titulante gasto os cálculos foram efetuados.

$$[\text{níquel metálico}] = V(\text{ mL}) \text{ gastos de EDTA} \times 5,869$$

Pode-se observar nos cálculos que é necessário multiplicar o volume gasto de titulante, por valores estabelecidos. No caso do níquel metálico multiplica-se por 5,869, que é um fator relacionado à estequiometria da reação envolvida no processo de titulação.

- Análise de Cloreto de Níquel

Materiais e Reagentes:

- Bureta;
- Pipeta de 1 mL;
- Béquer de 50 mL;
- Erlenmeyer de 250 mL;
- Proveta;
- Pêra;
- Pipeta de 2 mL;
- Água destilada;
- Solução de  $\text{Ag}(\text{NO}_3)$  0,1 mol/L;
- Solução de cromato de potássio 2%.

Procedimento:

Coletou-se a amostra no béquer de 50 mL, e com o auxílio da pêra, colocou-se 1 mL da amostra no erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, adicionou-se 100 mL de água destilada, 2 mL de cromato de potássio 2%. Em seguida, titulou-se com nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ) 0,1 mol L<sup>-1</sup> até o aparecimento de uma coloração levemente amarronzada. Leu-se a quantidade de titulante gasto e efetuou-se os cálculos.

$$[\text{cloreto de níquel}] (\text{g L}^{-1}) = V (\text{mL}) \text{ gastos de } \text{AgNO}_3 \times 11,884$$

Neste caso, deve-se multiplicar o volume de nitrato de prata gasto por um fator 11,884. Esse fator indica também a concentração de cloreto de níquel livre em solução, o qual favorece a passagem de corrente no banho, proporcionando também a corrosão anódica.

- Cálculo do Sulfato de Níquel

Para obter-se a concentração de sulfato de níquel, deve-se manter uma relação com a concentração de níquel metálico e a concentração de cloreto de níquel, medidos anteriormente. A relação consiste:

[Sulfato de Níquel] =

Concentração (g L<sup>-1</sup>) de cloreto de níquel X 0,247: (A)

(g L<sup>-1</sup> níquel metálico – (A)) X 4,79 : g L<sup>-1</sup> de sulfato de níquel;

Através da relação estabelecida afirma-se que a concentração de sulfato de níquel depende da concentração de níquel metálico e cloreto de níquel. No cálculo, os fatores multiplicados correspondem à percentagem de sulfato livre em solução, fornece íons do metal que deverá ser depositado na peça. Por isso a necessidade da relação entre níquel metálico e sulfato de níquel.