

**SEFIC2018**  
**UNILASALLE**

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A  
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

**22 A 27**  
DE OUTUBRO

## **RECUPERAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO NÍQUEL PRESENTE EM EFLUENTES GALVÂNICOS ATRAVÉS DE TRATAMENTOS CONVENCIONAIS E AVANÇADOS**

Ana Carolina Favero  
Fernanda Siqueira Souza (Coorientadora); Silvio Roberto Taffarel (Orientador).  
Universidade La Salle

### **RESUMO**

Os efluentes galvânicos apresentam elevada carga poluidora devido aos metais pesados que os compõem. Esses efluentes exigem um tratamento que envolva, sempre que possível, o reaproveitamento dos metais, devido aos danos que podem acarretar à saúde humana e ao meio ambiente. Nesse sentido, o presente estudo visa avaliar os processos de ozonização e precipitação na purificação do níquel de um efluente galvânico, permitindo que possa vir a ser reutilizado por indústrias do segmento metal-mecânico.

**Palavras-chave:** *Níquel, Ozonização, Precipitação Química.*

**Área Temática:** Ciências Matemáticas e Naturais.

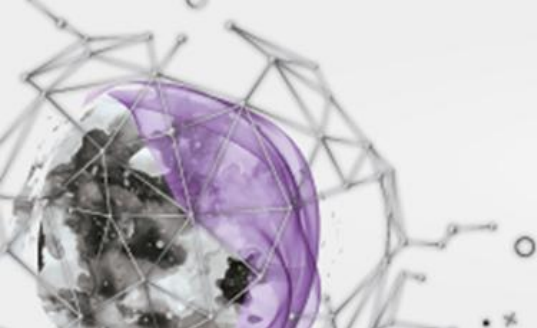
### **1 INTRODUÇÃO - PROPÓSITO CENTRAL DO TRABALHO**

Os processos de galvanoplastia empregam soluções aquosas contendo metais dissolvidos para o revestimento de peças, com o intuito de garantir a proteção da peça tratada contra agentes corrosivos, aumento da espessura, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos (PUGAS, 2007). Esse processo é responsável pela geração de efluentes extremamente tóxicos e poluidores, compostos por elevada concentração de metais pesados dissolvidos.

O efluente objeto de estudo desta pesquisa é proveniente dos banhos de niquelagem realizados durante o processo de galvanoplastia. É, portanto, um efluente rico em níquel, um metal tóxico, que em níveis elevados pode causar vários efeitos agudos e crônicos à saúde humana afetando, principalmente, idosos e crianças, originando problemas gastrointestinais e de pele (BENVENUTI, 2012).

Embora apresente elevada toxicidade, o níquel é considerado como um metal de alto valor agregado na indústria. Devido a esse fato e considerando a sua toxicidade e os danos que pode causar à saúde humana e ao meio ambiente, torna-se fundamental promover o reaproveitamento, a purificação e a posterior reutilização do níquel contido em efluentes galvânicos, reduzindo a geração de lodo, classificado como resíduo classe I (perigoso) segundo a NBR 10004.

A remoção dos metais encontrados nessa categoria de efluentes pode ser efetuada empregando-se técnicas como a precipitação química, adsorção em carvão, troca iônica



**SEFIC2018**  
**UNILASALLE**

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A  
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

**22 A 27**  
DE OUTUBRO

e osmose reversa (METCALF e EDDY, 2016). Devido ao custo reduzido e fácil execução, a precipitação química é a tecnologia mais utilizada na remoção de metais contidos em efluentes industriais (BASHA et al., 2008). Outras técnicas de remoção e recuperação de metais em efluentes industriais envolvem os processos oxidativos avançados (POAs), cuja característica principal é a geração de radicais hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), altamente oxidantes e capazes de reagir praticamente com todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (ALBUQUERQUE, 2005).

Entre os processos oxidativos avançados utilizados no tratamento de efluentes industriais está a ozonização, que emprega o gás ozônio ( $\text{O}_3$ ) como oxidante. O ozônio apresenta elevada solubilidade em água, e por ser um gás instável, requer que sua produção e utilização seja feita *in situ*. Quando aplicado com total eficiência, possui a vantagem de não gerar resíduos contaminantes no efluente tratado. Entretanto, é de extrema importância o monitoramento da toxicidade dos subprodutos que podem ser formados durante a reação.

Assim, considerando os aspectos mencionados, o presente estudo têm como objetivo geral avaliar o reaproveitamento e purificação do níquel contido em um efluente oriundo do processo de niquelagem realizado por indústrias do ramo metal-mecânico. Para que esse objetivo seja alcançado, serão realizadas a caracterização do efluente galvânico bruto e tratado (quanto ao pH, DQO, cor, turbidez, condutividade, presença e concentração de níquel e outros metais pesados); a avaliação da influência da cinética das reações de ozonização na purificação do níquel e precipitação desse metal em diferentes valores de pH; a investigação da viabilidade da produção de sulfato de níquel (II) hexahidratado com elevado grau de pureza, de modo que possa ser reutilizado; e a adequação do efluente aos limites previstos pela legislação nacional e estadual quanto às concentrações de metais pesados presentes no efluente tratado.

## **2 REVISÃO**

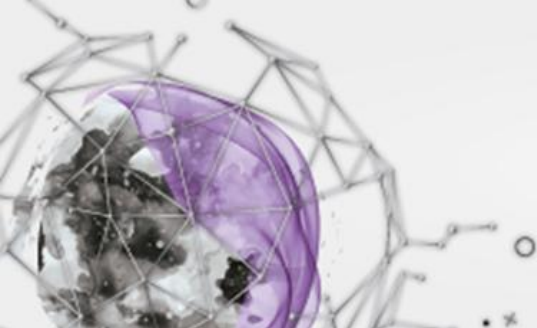
### **2.1 Níquel**

O níquel é um metal de coloração branco-prateado, obtido através da exploração dos minérios sulfetados e lateríticos (ANDRADE et al., 2000). A abundância desse metal na crosta terrestre é de cerca de 1,2 ppm; no solo, 2,5 ppm; em córregos, 1  $\mu\text{g/L}$  e em águas subterrâneas é  $<0,1 \text{ mg/L}$  (APHA, 2012).

Apresenta boa resistência mecânica a altas temperaturas, resistência à oxidação e à corrosão e condutividades térmica, elétrica e magnética (CARVALHO et al., 2015). Por conta dessas características, é muito utilizado na galvanoplastia e na indústria em geral, tanto puro como em ligas, em aproximadamente 300 mil produtos para consumo, material militar, moedas, transporte/aeronaves e em aplicações voltadas para a construção civil (ANDRADE et al., 2000).

### **2.2 Galvanoplastia**

A galvanoplastia é o termo genérico usado para definir técnicas de deposição de finas camadas metálicas por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contém metais (BERNARDES et al., 2000). O objetivo principal desse



processo é promover o tratamento de metais e plásticos, de modo a se obter proteção contra a corrosão, aumento de espessura de certas peças, melhor resistência mecânica, embelezamento e durabilidade das peças (CHEPCANOFF, 2001). Normalmente são empregados na galvanoplastia metais pesados como o cádmio, cromo, níquel e zinco, incorporados ao processo em diferentes etapas, conforme o tratamento de superfície desejado.

De um modo geral, o processo galvânico se subdivide em três etapas principais: pré-tratamento, tratamento e pós-tratamento das peças. Dependendo do processo produtivo da empresa e das características das peças a serem tratadas durante a galvanoplastia, podem ocorrer variações nessas etapas. A geração dos efluentes galvânicos ocorre na etapa de tratamento, onde é realizada a deposição de metais (como cromo e níquel) nas peças produzidas.

### **2.2.1 Efluentes líquidos galvânicos**

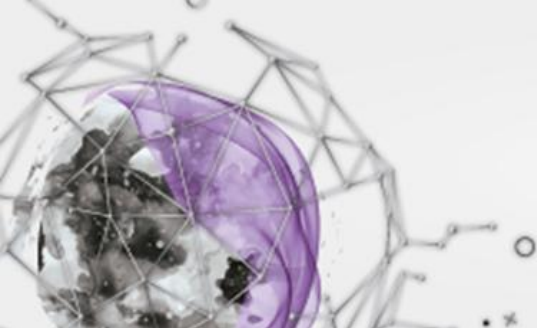
Os efluentes líquidos galvânicos são originados a partir dos descartes periódicos de banhos concentrados exauridos (desengraxantes, decapantes, banhos de eletrodeposição, etc.) e das águas menos contaminadas, provenientes das etapas de lavagem posterior às operações nos banhos concentrados (PONTE, 2017).

Em razão dos danos que podem causar ao meio ambiente e à saúde humana, os efluentes líquidos galvânicos devem ser tratados antes de serem lançados em corpos receptores, respeitando os níveis e limites estabelecidos na legislação pertinente, que define os padrões ambientais, sanitários e legais para lançamento dos efluentes nos corpos d'água.

No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução nº 430/2011, que estabelece as concentrações máximas de compostos orgânicos e inorgânicos presentes nos efluentes e os padrões das emissões de efluentes líquidos nos corpos d'água receptores, após o devido tratamento. No âmbito do estado do Rio Grande do Sul, a legislação mais recente sobre o tema é a Resolução nº 355/2017, criada pelo Conselho Estadual do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA). No caso específico do níquel, os limites máximos previstos pelas Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017 são 2,0 mg/L e 1,0 mg/L, respectivamente.

### **2.3 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo níquel**

De um modo geral, a escolha do tratamento a ser aplicado nos efluentes depende não somente do tipo de efluente e de seu volume, mas também do teor de resíduos sólidos valiosos, da toxicidade dos elementos, da possibilidade de transporte ao local de tratamento, entre outros fatores (HAYASHI, 2001). Nesse estudo serão avaliados dois tratamentos distintos: a precipitação química (considerada um tratamento convencional de efluentes) e a ozonização (processo oxidativo avançado).



### 2.3.1 Precipitação química

A precipitação química é amplamente utilizada para a remoção de metais pesados contidos em efluentes inorgânicos com concentrações de metais tão elevadas quanto 1000 mg/L (BENVENUTI, 2012). É uma técnica de fácil operação e baixo custo, que não demanda muitos equipamentos para sua operacionalização. Neste processo, os íons metálicos solúveis dissolvidos na corrente líquida têm sua solubilidade diminuída através da alteração do equilíbrio químico que se dá por efeito da adição de um produto químico (coagulante) que reage com os metais em solução, formando um precipitado na forma de hidróxidos ou sulfetos (CAVALCANTI, 2009).

Através dessa técnica é possível realizar a precipitação seletiva de metais, uma vez que cada metal específico apresenta um pH ótimo de insolubilidade. Conforme Cavalcanti (2009), no caso específico do níquel, a faixa de pH de precipitação inicia em 7,5 e atinge seu ponto máximo em pH 10.

### 2.3.2 Ozonização

O ozônio ( $O_3$ ) é uma forma alotrópica, de alta energia, do oxigênio (LEME, 2014). É um gás instável (cerca de 3 segundos na fase gasosa), de cor azul, muito solúvel em água, de alto poder oxidante e que tem uma ação desinfetante mais intensa e mais rápida que o cloro, sendo considerado o mais eficiente germicida que se conhece (RITCHER e AZEVEDO NETTO, 2000). No tratamento de águas residuárias, conforme Cavalcanti (2009), o ozônio possui um extenso rol de aplicações, como a oxidação de compostos orgânicos (fenóis, detergentes e pesticidas), oxidação de metais complexados e de substâncias inorgânicas (cianeto, sulfetos e nitritos), redução de COT, DQO e DBO, remoção de cor, odor, ferro solúvel e manganês, entre outros.

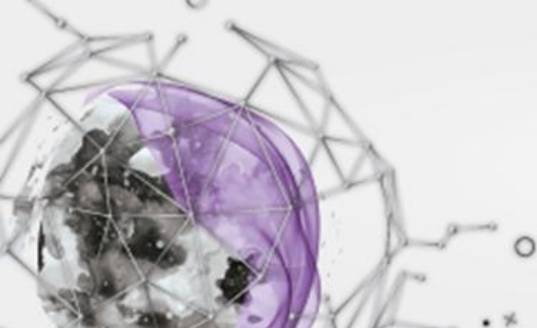
## 3 METODOLOGIA

Os experimentos que serão executados estruturam-se em cinco etapas principais, descritas resumidamente a seguir.

### 3.1 Etapa 1 - Caracterização do efluente bruto

Nesta etapa será realizada a caracterização do efluente bruto quanto aos parâmetros pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor, turbidez e condutividade. Será realizado também um ensaio de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), possibilitando conhecer a real concentração de todos os metais que compõem o efluente. Os ensaios serão realizados de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Considerando-se que o efluente bruto apresenta metais precipitados, será realizada a filtração desse efluente para remoção do material em suspensão, com posterior análise da amostra sólida via fluorescência de raios X (FRX).



### **3.2 Etapa 2 - Estudo cinético do processo de ozonização na purificação do níquel**

Na etapa 2 será realizado o estudo cinético do processo de ozonização na purificação do níquel contido no efluente galvânico, com o intuito de estabelecer, ao final dos ensaios, qual o tempo de reação ideal para que o níquel seja posteriormente precipitado com o mínimo de contaminantes possível (etapa 3).

A realização do estudo cinético será realizada através da ozonização do efluente em diferentes tempos (de 1 minuto a 1 hora) e da filtração do efluente ozonizado para remoção do precipitado. As concentrações de níquel nas amostras de efluente ozonizado serão determinadas via extração sinérgica e posterior análise espectrofotométrica das amostras obtidas. Será analisado, via fluorescência de raios X, o precipitado relativo à amostra ozonizada que durante os ensaios de extração sinérgica e espectrofotometria apresentar a concentração mais elevada de níquel.

### **3.3 Etapa 3 - Estudo da precipitação de níquel em diferentes valores de pH**

Na etapa 3 será efetuado o estudo da precipitação do níquel em diferentes valores de pH, considerando a faixa de 6 a 11. A amostra de efluente utilizada na realização desse estudo será aquela que apresentar a concentração mais elevada de níquel, determinada após a ozonização e os ensaios de extração sinérgica e espectrofotometria.

A escolha da faixa de pH analisada nessa etapa se deve ao fato de que nela estão compreendidos os valores de pH de precipitação do níquel descritos na literatura. A partir da pesagem dos precipitados obtidos nos diferentes valores de pH, será determinado o pH ótimo onde ocorre a máxima precipitação do níquel contido no efluente ozonizado. A análise da amostra sólida obtida no pH ótimo será realizada através de fluorescência de raios X (FRX).

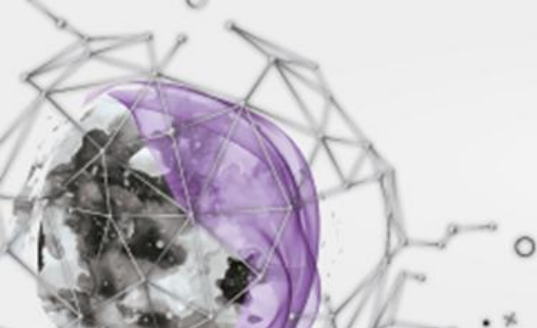
### **3.4 Etapa 4 - Caracterização do efluente tratado**

Na etapa 4 o efluente galvânico tratado será caracterizado quanto aos mesmos parâmetros analisados na etapa 1 (pH, Demanda Química de Oxigênio (DQO), cor, turbidez e condutividade), bem como quanto à presença e concentração de níquel e de outros metais pesados no efluente, através de ensaio de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Os ensaios serão realizados de acordo com a metodologia descrita no *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Nessa etapa será realizada também a comparação dos resultados obtidos com as concentrações máximas de metais pesados previstas nas legislações nacional e estadual para lançamento de efluentes em corpos d'água.

### **3.5 Etapa 5 - Produção de sulfato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )**

O objetivo dessa etapa é produzir sulfato de níquel (II) hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) com elevado grau de pureza, a partir do precipitado obtido na etapa 3, de modo que possa ser reutilizado nos banhos galvânicos ou em outras atividades industriais. Para tanto, será realizada a calcinação do precipitado obtido na etapa 3



(Ni(OH)<sub>2</sub>) para produção de óxido de níquel (NiO), necessário à fabricação de sulfato de níquel (II) hexahidratado. O composto produzido será analisado via fluorescência de raios X (FRX), para comprovação de sua pureza ou da presença de contaminantes.

A escolha pela produção de sulfato de níquel (II) hexahidratado se deve ao fato de que este é um reagente utilizado em elevadas concentrações durante os banhos de niquelagem, conforme foi observado durante as pesquisas realizadas para elaboração do referencial teórico desse estudo.

#### **4 CONSIDERAÇÕES FINAIS**

O reaproveitamento do níquel presente no efluente galvânico (que envolve a sua purificação e reutilização no processo produtivo), é uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental, uma vez que poderá contribuir com a diminuição dos resíduos sólidos e tóxicos destinados ao meio ambiente. No que concerne às indústrias, a recuperação do níquel representa um ganho econômico com a reinserção do metal recuperado ao processo produtivo, uma vez que o níquel é um metal de alto valor agregado. Além disso, a diminuição do lodo a ser encaminhado para aterros licenciados representa uma economia substancial às empresas do ramo metal-mecânico.

#### **REFERÊNCIAS**

ALBUQUERQUE, L. F. **Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura**. 2005. 98 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2012. 724 p.

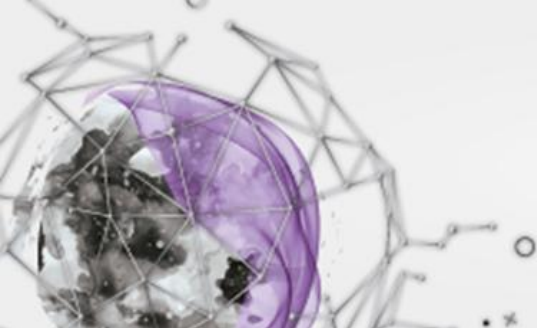
ANDRADE, M. L. A., CUNHA, L. M. D. S., GANDRA, G. T., RIBEIRO, C. C. **Níquel: novos parâmetros de desenvolvimento**. Rio de Janeiro: BNDES, 2000. 33 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

BASHA, C. A., BHADRINARAYANA, N. S., ANANTHARAMAN, N., MEERA SHERIFFA BEGUM, K. M. Heavy metal removal from copper smelting effluent using electrochemical cylindrical flow reactor, **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 71-78, 2008.

BENVENUTI, T. **Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel**. 2012. 130 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., SOARES, M. R. K., SANTOS, M. K., SCHNEIDER, V. E. **Manual de orientações básicas para a**



**SEFIC2018**  
**UNILASALLE**

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A  
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

**22 A 27**  
DE OUTUBRO

**minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica.** Porto Alegre: SENAI, 2000. 80 p.

BRASIL. **Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011.** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

CARVALHO, P. S. L., MESQUITA, P. P. D., OGANDO, L. D., OLIVEIRA, R. P., ARAÚJO, E. D. G. Panorama e tendências do mercado de níquel: estudo realizado em junho de 2015. **BNDES Setorial**. v. 42, p. 245-296, 2015.

CAVALCANTI, J. E. W. **Manual de tratamento de efluentes industriais.** 1. ed. São Paulo: ENGENHO, 2009. 453 p.

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica.** 2001. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de biossorção em algas marinhas.** 2001. 232 f. Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas.

LEME, E. J. A. **Manual prático de tratamento de águas residuárias.** 2. ed. São Carlos: EDUFSCAR, 2014. 599 p.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 1980 p.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Curitiba: UFPR, 2017. 85 p. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/80098018/Tratamento-de-Efluentes>>. Acesso em: 16 abr. 2018.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo - SP.** 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Consema nº 355, de 13 de julho de 2017.** Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/resolucoes>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

RITCHER, C. A.; AZEVEDO NETTO, J. M. **Tratamento de água - tecnologia atualizada.** 3 ed. São Paulo: EDGARD BLÜCHER, 2000. 332 p.