

# 1

## Introdução

### 1.1.

#### Petróleo

##### 1.1.1.

#### Histórico

Há milhares de anos os depósitos de petróleo que ocorriam naturalmente na Terra, já eram conhecidos pela humanidade.

Evidências arqueológicas, mostram que na antiga Pérsia (agora Irã), e Mesopotâmia (agora Iraque), uma forma de betume ou piche era usado para fins medicinais e para ligas, ao invés de argamassa, e também usado para calafetar navios.

No século 5 a.C., o historiador grego, Heródotos, descreveu como o óleo natural e o asfalto já eram usados.

A cerca de 3000 a.C., os faraós já usavam um tipo de petróleo cru na lubrificação dos eixos das rodas de suas carruagens. Alexandre, o Grande, usou o petróleo em chamas para assustar os elefantes de seus adversários indianos.

Nos tempos cristãos, os árabes desenvolveram métodos de destilação do petróleo, onde produziram diversos produtos de iluminação, limpeza de tecidos e usos medicinais. Essas técnicas foram levadas para Espanha e outras partes da Europa.

Na China 3 d.C., o óleo cru foi descoberto acidentalmente, durante a perfuração em busca de sal e no século 12 já havia buracos de até 910 metros de profundidade.

Durante uma de suas viagens nos anos de 1271 a 1273, Marco Polo descreveu o comércio de óleo da península de Bakú, no Mar Cáspio, onde hoje é a Rússia.

No meio do século 19, começou a produção de combustíveis líquidos por destilação simples em diversos países, que eram usados na iluminação e no cozimento de alimentos.

Em 1859, em Titusville no noroeste da Pensilvânia, USA, Francis Drake perfurou o primeiro poço de petróleo com 21 metros de profundidade.

No século 19, os maiores desenvolvimentos na Indústria Petrolífera ocorreram na URSS e EUA, e essas 2 nações eram responsáveis por 90% de todo petróleo produzido no Mundo.

Em 1800, em áreas separadas como Venezuela e Rumânia, também começaram a produção e comercialização do óleo cru.

Com a baixa da produção de petróleo entre os anos de 1909 e 1911, houve um grande incentivo à pesquisa, o que culminou a desenvolvimentos de novos processos , como o craqueamento , que passou a produzir gasolina com bom rendimento.

Entre a 1ª e 2ª Guerras Mundiais, grandes progressos foram feitos em técnicas de localização, recuperação e refino do petróleo, e conseqüentemente, a produção de gasolina cresceu muito. Durante apenas uma década, 1937 a 1947, incluindo a 2ª Guerra Mundial, houve mais produção de petróleo no mundo, do que o retirado em toda a história prévia.

Após a 2ª Guerra Mundial , o refino do petróleo passou para grande escala, e produziu enormes quantidades de uma grande variedade de materiais. (Monte, 2001 apud Eaton, 1977).

### **1.1.2.**

#### **Origem e Ocorrência**

O petróleo pode ser encontrado em formações rochosas areníticas e calcárias, de bacias sedimentares ( campos) que datam de 10 a 400 milhões de anos. (Monte, 2001 apud Kobe & McKetta, 1958).

O petróleo cru não é uma substâncias uniforme, e sua composição varia de acordo com o campo, profundidade e idade do poço.(Speight, 2000).

O material vegetal é, provavelmente, o precursor do petróleo, entretanto, outras teorias surgiram, como, a teoria animal, que assume a decomposição de um grande número de animais, no mesmo lugar, e a teoria do peixe morto, similar. Uma teoria mineral, assume interação da água com carbetos hipotéticos de metais, sobre a superfície da Terra. A teoria cósmica é outra especulação sobre o tema.

O óleo cru obtido, não é uma substância homogênea, mas contém gases dissolvidos, impurezas sólidas e líquidas. Esses materiais devem ser removidos no

campo, antes do óleo ser levado para as refinarias. ( Monte, 2001 apud Kalichevsky & Kobe, 1956).

### **1.1.3.**

#### **Definição do petróleo**

A definição do petróleo cru é difícil. Fisicamente, esta substância aparece como um líquido marrom avermelhado ou preto, sempre possuindo fluorescência azulada ou esverdeada, e um odor desagradável , sendo inflamável.

A Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM), define o petróleo cru, como “uma mistura que ocorre naturalmente, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos, e/ou hidrocarbonetos derivados de enxofre, nitrogênio, e/ou oxigênio que é removido da Terra em estado líquido, ou é capaz de ser removido como tal . ( Monte, 2001 apud Kalichevsky & Kobe, 1956).

### **1.1.4.**

#### **Classificação do petróleo**

O fato das propriedades do óleo cru variarem muito, fez com que sua classificação fosse muito difícil. Óleos obtidos de diferentes lugares, no mesmo tempo, podem apresentar variações consideráveis em suas propriedades.

Na classificação, mais geralmente aceita, de petróleos crus, há três divisões: base parafínica, base mista e base naftênica. Essa classificação é baseada primariamente, nas quantidades relativas de graxas parafínicas e asfalto, no óleo cru. Os petróleos parafínicos, como os da Pensilvânia, contém grande quantidades de graxas parafínicas e, praticamente nenhum asfalto; os petróleos de base mista contém tanto graxas de parafina como asfalto; e os petróleos de base asfaltênica, contém asfalto, mas quase nenhuma parafina. Essa classificação é deficiente, porque leva em consideração, apenas a presença de certos tipos de substâncias no óleo cru e estas substâncias não indicam, necessariamente, a natureza de outros constituintes importantes.(Monte, 2001 apud Kalichevsky & Stagner, 1942).

### 1.1.5.

#### Composição do petróleo

O petróleo é composto, basicamente por uma mistura de compostos orgânicos, cuja aparência pode variar de líquido completamente fluído, de cor amarelo palha, até material pastoso ou semi-sólido de cor preta.

Embora sua composição varie de campo para campo, e até entre poços em um mesmo campo, o petróleo é constituído essencialmente de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos; pequenas quantidades de heterocompostos, contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio; além de alguns metais, tais como níquel, vanádio e ferro, conforme mostrado nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1 - Análise elementar de petróleo cru (% peso). (Monte, 2001 apud Kalichevsky & Kobe, 1956).

<b>Elemento</b>	<b>% Peso</b>
Carbono	83 - 87
Hidrogênio	11 - 14
Enxofre	8
Nitrogênio	1
Oxigênio	0,5
Metais	0,02

As análises elementares dão poucas informações sobre as propriedades físicas e químicas do petróleo, exceto de que este consiste basicamente de carbono e hidrogênio, com pequenas quantidades de enxofre, nitrogênio e oxigênio e metais traço. (Monte, 2001 apud Kalichevsky & Kobe, 1956)

O petróleo cru pode consistir, não apenas de soluções, desta série de compostos, mas também a presença de materiais coloidais e combinações de radicais de 2 ou mais séries de hidrocarbonetos, listados na Tabela 2. (Monte, 2001 apud Kalichevsky & Stagner, 1942)

Tabela 2 - Tipos de hidrocarbonetos no óleo cru. (Monte, 2001 apud Kobe & McKetta, 1958).

	Gasolina	Querosene	Gasóleo Leve	Gasóleo Pesado	Lubrificantes	Resíduo
Volume(%)	43,1	2,9	16,8	9	10	8
Faixa de Peb	40-180	180-230	230-300	300-400	400-500	-
N-parafinas	28	24	22	17	15	-
Isoparafinas	20	16	8	6	-	-
Monoparafinas	42	32	29	21	10	-
Dicicloparafinas	-	11	18	22	26	-
Tricicloparafinas	-	-	3	10	16	-
Aromáticos						
Mononucleares	10	15	12	10	9	-
Aromáticos						
Dinucleares	-	2	8	10	9	-
Aromáticos						
Trinucleares	-	-	-	4	8	-
Resíduo	-	-	-	-	7	-
Total	100	100	100	100	100	-

### 1.1.6.

#### Impurezas do Petróleo

##### 1.1.6.1.

#### Enxofre

A porcentagem em peso de enxofre pode variar de 0.1% a 8% para óleos pesados nos EUA. A gasolina e destilados contém mercaptanas, sulfetos e dissulfetos, todos estes alifáticos e aromáticos. Pouco se sabe sobre o enxofre, nas frações de mais alta ebulição, nos óleos crus. Alguns compostos de enxofre, encontrados na gasolina, são mostrados na Tabela 3.(Monte, 2001 apud Kobe & McKetta, 1958).

Os compostos saturados encontrados são do tipo H<sub>2</sub>S, RSH, RSR, RSSR e enxofre elementar, sendo que os 2 primeiros são os predominantes. Como

principais problemas, geram corrosão acentuada, poluição, e instabilidade dos combustíveis gerados a partir do petróleo. (Monte, 2001 apud Hartough, 1960).

Os compostos de enxofre são considerados ruins para o óleo, devido à sua corrosividade real ou potencial, odor desagradável, efeito nocivo na cor ou estabilidade da cor e influência desfavorável nas características antiincrustantes e na oxidação. No óleo refinado, compostos de enxofre podem ser removidos ou transformados em outros compostos de enxofre, que são considerados danosos. (Monte, 2001 apud Kalichevsky & Stagner, 1942).

Tabela 3 - Compostos de enxofre em produtos leves de petróleo. (Monte, 2001 apud Duval Jr, 1961).

<b>Tipo de Composto</b>	<b>Fórmula Geral</b>	<b>Efeitos</b>
Sulfeto de hidrogênio	H-S-H	Facilmente removido. Efeitos desfavoráveis no odor, octanagem, corrosão e estabilidade.
Mercaptans ou tiocompostos	R-S-H	Efeitos desfavoráveis no odor, octanagem, corrosão e estabilidade.
Sulfetos ou tioésteres	R-S-R	Relativamente estável. Reduz octanagem.
Dissulfetos	R-S-S-R	Produto de processos de adoçamento. perigoso para octanagem e estabilidade.
Polissulfetos	R-S-S-S-S-R	Formado no adoçamento com enxofre em excesso. Desfavorável a octanagem, corrosão e estabilidade.
Tiofenóis	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -SH	Acelerador da oxidação. Muito nocivo para a estabilidade de destilados médios.
Tiofenos	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	Mesmos efeitos dos sulfetos

### **1.1.6.2.**

#### **Nitrogênio**

Os compostos de nitrogênio mais encontrados , são piridínicos e pirrolínicos, podendo causar escurecimento do produto final, quando oxidados junto com o derivado e envenenamento de catalisadores.

Praticamente, todo petróleo contém nitrogênio combinado, mas normalmente em pequena quantidade, 0,1% ou menos. Certos óleos crus, entretanto contém 1% ou mais de nitrogênio.

A maioria dos compostos de nitrogênio são poluidores mas, aparentemente, não tem efeito nocivo no desempenho dos produtos finais e, portanto precisam ser removidos ou diminuídos. Entretanto, alguns deles possuem um odor desagradável e uma cor avermelhada.(Monte, 2001 apud Kalichevsky & Stagner, 1942).

### **1.1.6.3.**

#### **Oxigênio**

Os compostos de oxigênio são quase tão abundantes quanto compostos de enxofre. As moléculas mais abundantes são os ácidos naftênicos. O anel naftênico é usualmente de 5 carbonos. Em alguns crus do Mar Negro, a quantidade de ácidos naftênicos, nas frações mais pesadas, é de cerca de 3%. Fenóis e ácidos graxos também são encontrados, mas em quantidades menores do que as de ácidos naftênicos. (Monte, 2001 apud Kobe & Mcketta, 1958). Estes compostos podem acarretar uma corrosão mais acentuada, devido ao seu caráter ácido.

### **1.1.6.4.**

#### **Metais Pesados**

Os Metais são também encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que variam de ultratraços até mg/kg. Os valores encontrados desses metais variam de acordo com os tipos de petróleo, mais em média são : 20 a 100 mg/kg de Níquel, 150 a 1000 mg/kg de ferro e 50 a 250mg/kg de vanádio.(Speight, 2000). Basicamente, os metais citados apresentam-se sob 2 formas: como

compostos organometálicos e sais inorgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo. Uns dos principais problemas são envenenamento de catalisadores e a estabilidade dos produtos gerados. (Monte, 2001 apud Hunt & Oneal, 1965).

Metais em solução estão presentes em compostos como sabões de ácidos naftênicos e sulfetos. Em alguns casos, estão presentes no óleo cru, em um sólido disperso ou na fase aquosa. Compostos metálicos, também, podem ser introduzidos nos produtos do petróleo, durante o processo de refino.(Monte, 2001 apud Duval Jr, 1961).

#### **1.1.6.5.**

#### **Produtos de refino do petróleo**

Uma grande variedade de produtos é obtida a partir do petróleo. Tanto o procedimento geral de refino do óleo cru como a escolha do óleo usado são determinados pelo tipo de produto a ser manufaturado. Cada um destes produtos pode ser refinado de várias maneiras.

Na Figura 1, podemos encontrar o esquema de destilação para obtenção de combustíveis. Os produtos principais, que resultam da destilação de todo óleo cru, são gasolina, querosene, gasóleo e asfaltos.(Monte, 2001 apud Kalichevsky & Stagner, 1942). Os produtos de destilação estão representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Faixas de destilação do petróleo ( Monte, 2001 apud Duarte, 1998).

<b>Produto</b>	<b>Faixa de Destilação</b>	<b>Principais Aplicações</b>
GLP	C <sub>3</sub> e C <sub>4</sub>	Intermediário na manufatura de petroquímicos, combustível industrial doméstico, corte de metais, aerossóis
Nafta ou gasolina	C <sub>5</sub> a C <sub>9-12</sub> ( 140 – 220 °C )	Petroquímica ( Nafta Leve ) Combustível ( Nafta média e pesada )
Querosene	C <sub>10</sub> a C <sub>18</sub> ( 150-300 °C )	Abastecimento de aeronaves, iluminante.
Óleo Diesel	C <sub>10</sub> a C <sub>21</sub> ( 170 – 370 °C )	Abastecimento de veículos pesados, instalações de aquecimento de pequeno porte.
Gasóleo	250 – 550 °C	Combustível na metalurgia, combustível industrial leve.
Óleo Combustível	Produto de Fundo	Combustível industrial, combustível para navios, veículo para inseticida Agrícola.
Asfalto	Produto de Fundo	Pavimentação, impermeabilização. Pinturas.
Parafinas	Não saem na destilação	Fabricação de fósforos, aditivo na fabricação de pneumáticos e em curtumes, indústria de velas, papéis, vinhos, borrachas e certos produtos químicos.

A Figura 1, mostra uma Destilação do Petróleo em 2 estágios. O 1º estágio se refere à Destilação Atmosférica, que ocorre a pressão de 1,0 atm, e onde são destiladas as frações leves de GLP, Nafta Leve, Gasolina e Querosene. O 2º estágio, é a Destilação à vácuo, onde são obtidas frações pesadas de Gasóleo Leve, Gasóleo Pesado e Resíduo à vácuo.

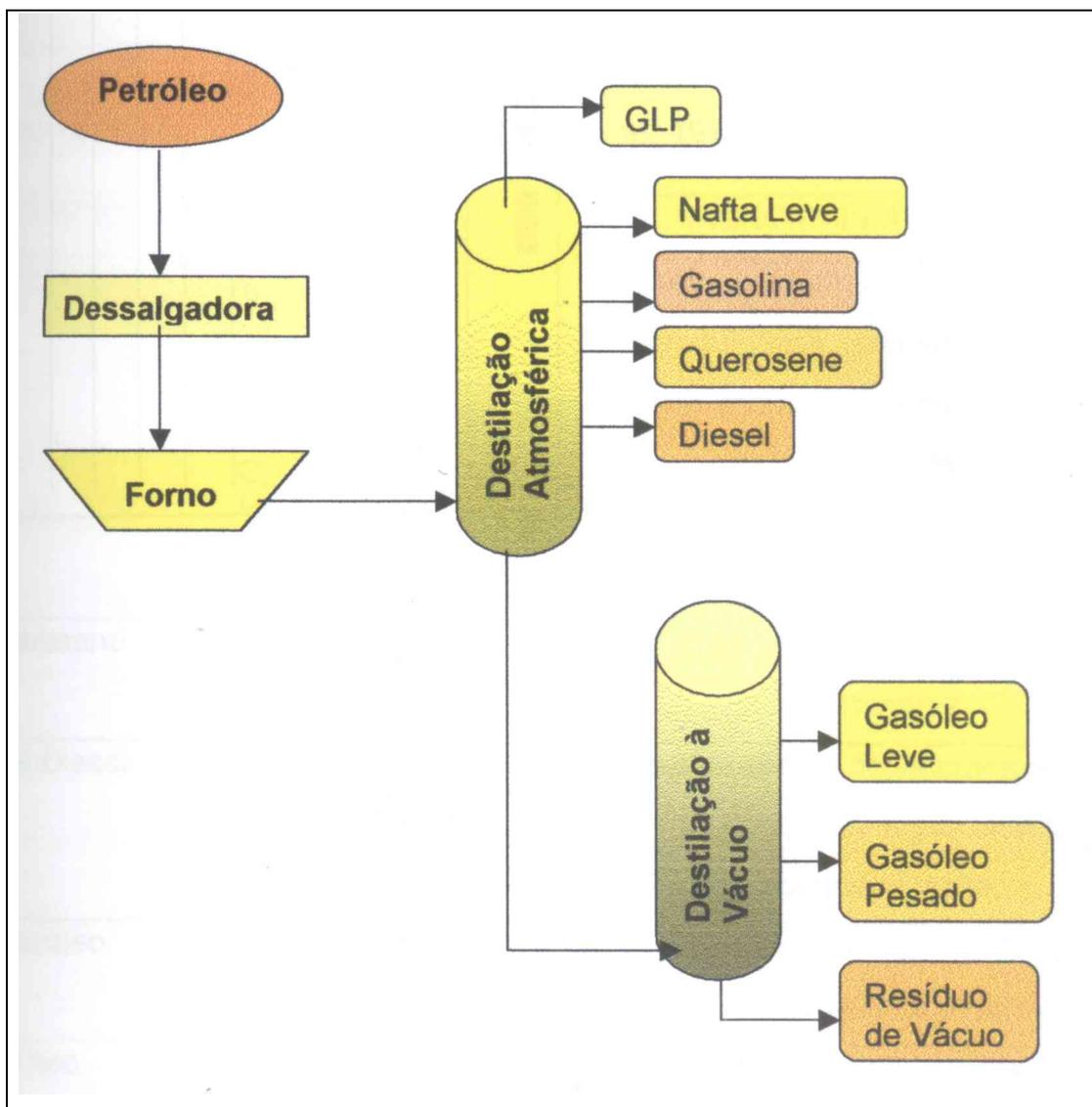


Figura 1- Esquema simplificado de destilação em 2 estágios pra obtenção de combustíveis. (Duarte, 1998).

## 1.2.

### Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar o comportamento do íon Ni (II) no petróleo, através da síntese e caracterização de complexos deste íon, com os ligantes dodecanotiol e ácido hexanóico, que representam os modelos das mercaptanas e dos ácidos carboxílicos existentes no petróleo, respectivamente.

Para este estudo, foram sintetizados dois complexos; um sólido amorfo de cor marrom avermelhado, de Ni (II) com dodecanotiol e outro de Ni (II) com ácido hexanóico, que permaneceu em solução por 8 meses, até formar cristais com coloração verde.

### 1.3.

#### Mercaptanas

Estes compostos são da família química dos sulfetos orgânicos. O estado físico é gasoso no composto metil-mercaptana ou metanotiol e líquido nos demais. Têm odor desagradável, mesmo em pequenas concentrações. Este grupo consiste de compostos caracterizados pela presença de grupos sulfidril ou tiol (-SH).

Na indústria de petróleo, são emitidos em unidades de destilação do petróleo, cargas para hidrocrackeamento de parafinas, óleo refinado normais e na área de produção do petróleo. A etil-mercaptana é um líquido incolor a amarelado, com odor pungente penetrante, sendo usada em odorização de segurança do GLP (gás de cozinha). É altamente tóxica à exposição aguda e crônica. O contato com mercaptanas na forma vapor ou líquida, pode provocar irritação da pele, dos olhos e das membranas mucosas das vias aéreas superiores. O contato da pele com o líquido pode provocar dermatite. (Morrison et al, 1985).

#### 1.3.1.

##### 1- Dodecanotiol

O dodecanotiol é uma mercaptana de cadeia longa com 12 átomos de carbonos, ligados a um grupo sulfidril ou tiol (-SH). A sua fórmula molecular é  $C_{12}H_{25}SH$ . É um líquido incolor com odor pungente e penetrante. A sua estrutura está representada na Figura 2. As suas propriedades físicas estão representadas na Tabela 5.

Tabela 5 - Propriedades físicas do Dodecanotiol (Merck Index, 2001)

FM	PM	Densidade(g/mL)	% Pureza	Estado Físico	Ponto de Ebulição(°C )
C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> S	202,4	0,84	98	líquido	84

Este ligante, o dodecanotiol, só se coordena pelo enxofre do grupo tiol, logo é monodentado.

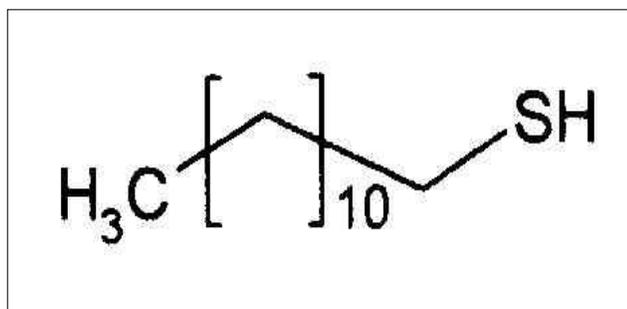


Figura 2- Estrutura do 1-Dodecanotiol

#### 1.4.

#### Ácidos Carboxílicos

São compostos orgânicos oxigenados que contém um ou mais grupos funcionais carboxila ou carboxilato ( -COOH ). Tem como fórmula geral R-COOH ou Ar-COOH classificados como ácidos alifáticos e ácidos aromáticos, respectivamente.

### 1.4.1.

#### Ácido Hexanóico

É um ácido carboxílico com 6 átomos de carbono numa cadeia normal, ligados a uma carboxila, a sua estrutura está representada na figura 3. Este ácido é um líquido incolor, viscoso e com odor forte característico, é combustível e apresenta risco de incêndio em contato com agentes oxidantes.

Deve ser manipulado com luvas de látex e máscaras com proteção respiratória. Quando em contato prolongado com a pele provoca dermatites, inflamação dos olhos e se ingerido, provoca dores abdominais, náuseas e dor de garganta.

Este ácido hexanóico, é também conhecido como ácido capróico, que é produzido pelas cabras, juntamente com os ácidos caprílico {  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-COOH}$  } e cáprico {  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-COOH}$  }.

As suas principais propriedades físicas estão representadas na tabela 6.

Tabela 6 - Propriedades físicas do ácido hexanóico. (Merck Index, 2001).

FM	PM	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )	% Pureza	Estado físico	PF(°C)	Peb(°C)	pK <sub>a</sub>
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	116,16	0,93	98	líquido	-34	205	4,88

PF – ponto de fusão, Peb – ponto de ebulição, PM – peso molecular, FM – fórmula molecular, pka – potencial da constante de dissociação do ácido hexanóico.

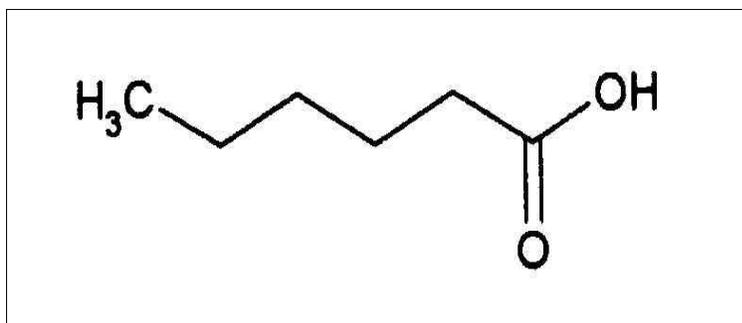


Figura 3 - Estrutura do Ácido Hexanóico

Os Ácidos Carboxílicos podem se coordenar pelo átomo de oxigênio da hidroxila (I) do carboxilato ( R-COO-) ou a coordenação pode ocorrer pelos dois oxigênios do carboxilato. Neste caso, pode ocorrer na forma de ponte (III), quando dois metais se coordenam pelos 2 oxigênios do carboxilato, ou na forma de quelato (II), onde um metal é coordenado pelos 2 oxigênios do carboxilato, conforme apresentado na Figura 4, abaixo.

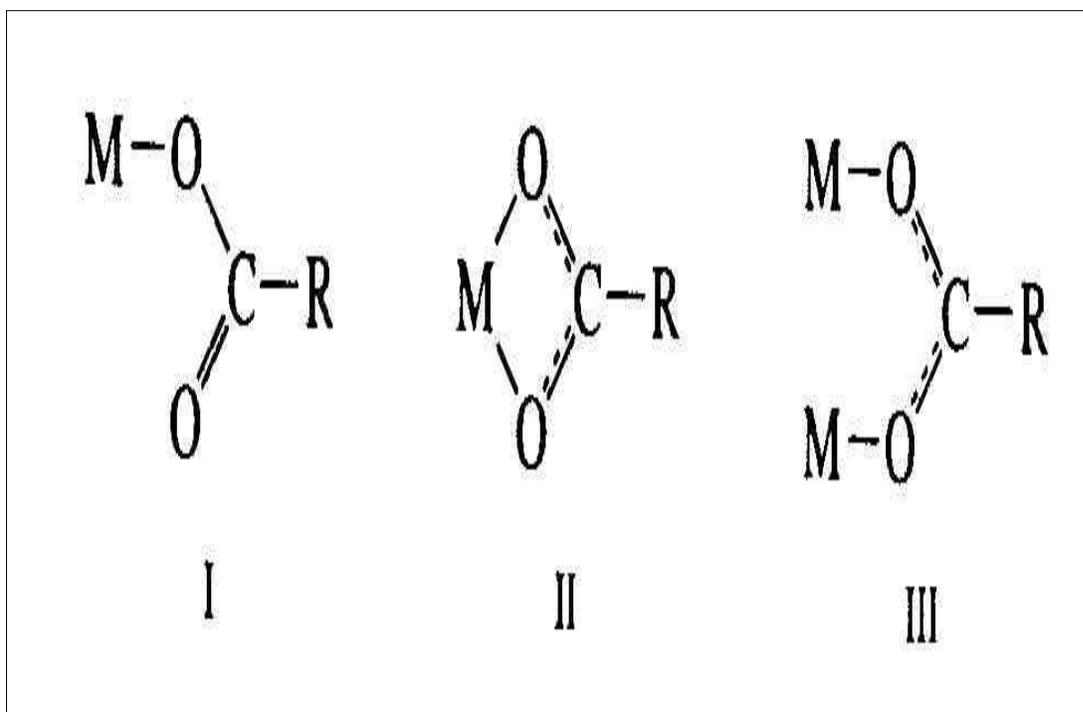


Figura 4 – Representação dos tipos de coordenação metal-carboxilato, Monodentado (I), Quelato (II) e Ponte (III). (Nakamoto, 1997).

## 1.5.

### A Química do Níquel

O elemento níquel é um metal branco prateado, brilhante, dúctil e maleável, que pode ser facilmente forjado e soldado. É ferromagnético, embora não tanto quanto o ferro. A rede cristalina é cúbica de face centrada, mas em determinadas condições forma-se níquel com estrutura hexagonal (não ferromagnético) (Ohlweiler, 1971). O interesse dos pesquisadores pelo níquel aumentou depois da descoberta de sua essencialidade em vários microorganismos, vegetais e animais e da existência de várias metalo - enzimas nas espécies vivas, como uréase, hidrogenase, carbono monóxido desidrogenase. A carência de níquel em espécies animais, entre elas ratos, galinhas e carneiros, leva a distúrbios de crescimento, problemas de hematopoiese (fabricação de sangue) e patologia de fígado. Nos microorganismos aparecem distúrbios de desenvolvimento e para vegetais, uma má utilização de derivados nitrogenados. Sua absorção não se faz por simples difusão mas por mecanismo ativo. Seu metabolismo parece estar ligado ao do ferro. Na indústria de ligas metálicas o níquel é potencialmente perigoso, pois ele forma com o monóxido de carbono o carbonilo de níquel II  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]^{2+}$ , que provoca envenenamentos agudos, podendo dar origem a certos cânceres de brônquios. (Metzler, 2001).

No petróleo o níquel e o vanádio se encontram complexados com a porfirina, e mostram uma alta estabilidade térmica, que os permite passar através dos processos de extração. Os porfirinatos desses metais são os principais, mas não os únicos complexos organometálicos existentes no petróleo. Esses metais, podem estar complexados com moléculas de cadeia longa nas frações asfálticas e nos resíduos do petróleo.

Metais traços, como Níquel e Vanádio presentes nos óleos pesados e betumem, causam corrosão em refinarias, afetam a qualidade dos produtos refinados, causam envenenamento de catalisadores, modificam a seletividade das zeólitas, causam aumento na formação de coque, e reduzem a atividade e o tempo de vida de catalisadores. (Speight, 2000).

### 1.5.1.

#### **Histórico**

O níquel parece ter sido conhecido em épocas remotas, pelos chineses. Na Europa, até fins do século XVII, aplicava-se o termo alemão kupfer-nickel (falso cobre) para designar um minério que embora possuindo o aspecto geral de cobre, não dava cobre quando tratado pelo processo geral de extração. (Mellor et al, 1955).

Em 1751 o químico sueco Axel Fredrick Cronsted conseguiu isolar o níquel puro que, passou a ser usado na indústria de vidro pois dava uma coloração verde. (Stwertka et al, 2002).

### 1.5.2.

#### **Ocorrência**

O níquel é um metal prateado encontrado em minas, e ocorre associado o outros elementos, como a milerita ou blenda de níquel – NiS, kupfer-nickel ou nicolita NiAs- fulgor de níquel – NiAsS , e garnierita, silicato de magnésio e níquel  $(NiMg)H_2SiO_3$  encontrado na Nova Caledônia. Os minérios mais importantes de níquel provêm de Sudbury, Ontário, Canadá (Mellor et al , 1955).

Cerca de 1% da crosta terrestre é constituída de níquel e apesar de ser escasso na superfície da terra, muitos cientistas acreditam que este metal, existe em quantidades desejáveis no interior da Terra. (Stwertka et al , 2002).

### 1.5.3.

#### Propriedades do Níquel

As principais propriedades do metal Níquel estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7 - Propriedades gerais do Níquel (Perry et al , 1995).

PROPRIEDADES	NÍQUEL
Classe	Metal de Transição
Estado	Sólido
Nº Atômico	28
Peso Atômico	58,71
Configuração Eletrônica	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
Densidade	8,908 g/cm <sup>3</sup>
Rede Cristalina	Cúbica de faces Centradas ( CCC)
Ponto de Fusão(PF)	1453 °C
Ponto de Ebulição (Peb)	2732 °C
Energia de Ionização (ev)	7,633
Raio Metálico	1,2 Å
Raio Iônico( Ni <sup>2+</sup> )	0,72Å
Raio Iônico( Ni <sup>3+</sup> )	0,62Å
Potencial padrão( E° )	0,25V
Condutividade Elétrica (25°C)	1,46 x10 <sup>7</sup> ohm <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup>
Condutividade Térmica( w.m <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup> )	90,0(25°C) ; 82,8(100°C);
Coef. de Exp. Térmica [500°C]	1,52 . 10 <sup>-5</sup> °C <sup>-1</sup>
Calor de Fusão	17,6 KJ/mol
Calor de Vaporização	371,8 KJ/mol
Calor de Atomização	430 KJ/mol

#### 1.5.4.

#### Usos do Níquel

Nos Estados Unidos 5% das moedas são possuem níquel. As Moedas são compostas de cobre e níquel, e apresentando 25% em peso de níquel. (Stwertka et al, 2002).

O níquel é muito usado para niquelar outros metais, devido ao seu aspecto prateado, e de ser resistente à corrosão , não escurece facilmente em contato com o ar. Deposita-se o níquel por eletrólise a partir do sulfato duplo de amônia e níquel, por um processo análogo ao usado para pratear e dourar jóias. O níquel aparece na composição de diversas ligas importantes, como: Prata alemã (50%Cu ; 25% Zn ; 25% Ni) e Metal Monel (68% Ni ; 32% Cu). O níquel finamente dividido, é usado como agente catalítico, pois em presença de H<sub>2</sub>, é capaz de reduzir ou hidrogenar compostos orgânicos insaturados. (Mellor et al, 1955).

## 1.6.

### Compostos de Coordenação com Níquel

O elemento químico níquel possui configuração  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , podendo ser encontrado nos estados de oxidação +2 e +3, sendo o primeiro (+2), o mais estável. Os complexos de Ni (II), se formam mais facilmente, pois o estado de oxidação +2 é mais estável, sendo imune a reações de oxi-redução. O Ni (II) forma sais com vários ânions e, tem uma extensiva participação na química dos compostos de coordenação em solução, que são baseados no íon verde  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ , o qual está sempre presente na ausência de ligantes fortes.

Os compostos de Ni (II) tem normalmente número de coordenação 4, podendo ser tetraédrico (hibridação  $sp^3$ , paramagnético com 2 elétrons desemparelhados) ou planar quadrado (hibridação  $dsp^2$  – diamagnéticos). Além disso, podem também ser octaédricos. A Figura 5, mostra a divisão de orbitais d em diferentes campos de simetria e o resultado das configurações eletrônicas  $d^8$  do íon Ni (II).

Para uma vasta maioria de complexos de Ni (II) com número de coordenação 4, a geometria planar quadrada é preferível. Isto é consequência da configuração  $d^8$ . O ligante é colocado planarmente, o que causa que um dos orbitais d ( $dx^2-y^2$ ) seja o único de alta energia e vazio. Os 8 elétrons assim, ocupam 4 orbitais d ( $dxy$ ,  $dyz$ ,  $dz^2$ ,  $dxz$ ) de baixa energia. (Coton & Wilkson, 1987).

Alguns complexos de Ni (II) são tetraédricos, com hibridação  $sp^3$  e paramagnéticos, apresentando coloração verde, em solução. A formação do tipo de estrutura, planar quadrada ou tetraédrica, parece depender de efeitos estéricos e eletrônicos de átomos nas moléculas dos ligantes. Quando a cadeia do ligante é longa, e apresenta vários radicais alquila ligados a ametais de moderada eletronegatividade, os complexos de forma planar quadrada e diamagnéticos são favorecidos, enquanto que, com cadeias menores e com ametais mais eletronegativos, os complexos de forma tetraédrica e paramagnéticos são formados mais facilmente. (Greenwood et al, 1987).

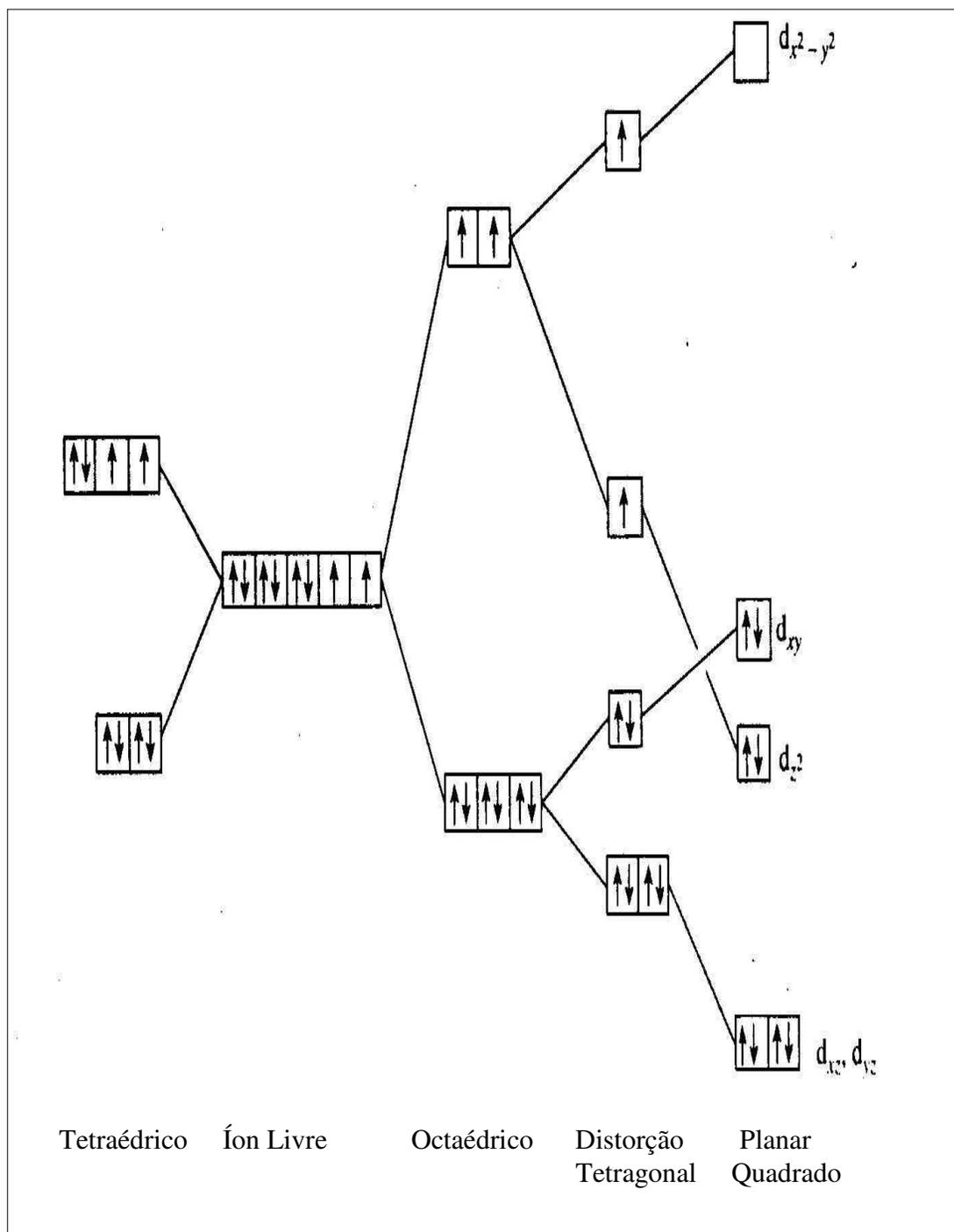


Figura 5 - Divisão de orbitais d em diferentes campos de simetria, e resultado das configurações eletrônicas  $d^8$  do íon Ni (II). (Greenwood, 1987).

## 1.7.

**Complexos existentes com os Ligantes dodecanotiol e ácido hexanóico**

Após ser feita uma pesquisa minuciosa em 30654 artigos, observamos que até o momento, só foram sintetizados complexos de Cu (II) com dodecanotiol e com ácido hexanóico. Esses complexos, foram sintetizados para estudar a interação desses dois ligantes com o cobre e verificar a influência deste metal na degradação do óleo diesel. Com o dodecanotiol, foram obtidos 3 sólidos amorfos, e com o ácido hexanóico, foi obtido um composto na forma de cristal, com a estrutura confirmada por difração de raio-X, Figura 6. (Monte, 2001).

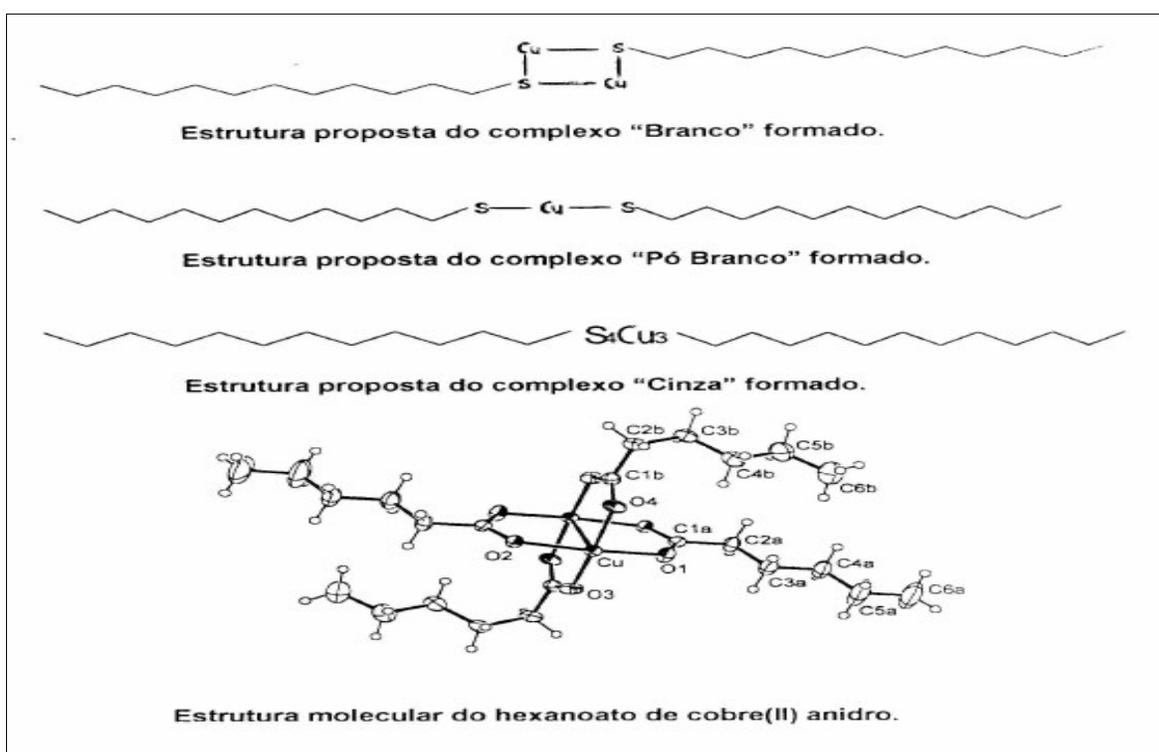


Figura 6 – Estruturas propostas de Cu (II) com dodecanotiol e de Cu (II) com ácido hexanóico ,confirmada por Difração de Raio-X.(Monte, 2001).

Nesta Dissertação, foram sintetizados novos complexos de Ni (II) com dodecanotiol e com ácido hexanóico.