

Uso de Zeólitas na Redução do Teor do Cátion Níquel de Efluentes Galvânicos

Kátia Dias Ferreira Ribeiro^{a*}, Sérgio Rodrigues^b

^aInstituto Luterano de Ensino Superior – ILES, Universidade Luterana do Brasil – ULBRA,
Av. Beira Rio, 1001, Bairro Nova Aurora, Itumbiara - GO, Brasil

^bDepartamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP,
Av. Prof. Luciano Gualberto, Travessa 3, 380, São Paulo - SP, Brasil

*e-mail: katiadf@netsite.com.br

Resumo: Zeólitas sintéticas NaX, CaA, NaY e a natural clinoptilolita foram utilizadas para reduzir, por troca iônica, a concentração do cátion níquel de efluentes galvânicos. Inicialmente foram comparadas as zeólitas NaX, CaA e clinoptilolita e depois comparou-se o comportamento da zeólita NaX com o da zeólita Y nas formas sódica e cálcica. A troca de cátions foi realizada em método descontínuo à temperatura ambiente. As amostras de zeólitas foram caracterizadas por difração de raio X e fluorescência de raio X. As concentrações dos cátions trocados foram analisadas por plasma de acoplamento induzido. Observou-se que é possível utilizar zeólitas para reduzir a concentração do cátion níquel de efluentes galvânicos. A zeólita NaX apresentou a maior capacidade de troca do cátion níquel.

Palavras-chave: zeólita, troca iônica, níquel.

1. Introdução

O lançamento de efluentes de processos industriais nos corpos d'água é uma prática preocupante pois pode agredir o meio ambiente. Com o constante crescimento de unidades industriais torna-se necessário o desenvolvimento e o emprego de tecnologias e materiais que eliminem ou minimizem o efeito deletério causado por contaminantes.

A presença, em quantidade inadequada, de metais pesados tais como níquel, manganês, chumbo, cromo, cádmio, zinco, ferro e mercúrio, em resíduos industriais lançados na água têm efeitos sérios tanto para as plantas quanto animais incluindo o homem pois são bioacumulativos e não são degradados no meio ambiente.

O níquel, metal estudado nesse trabalho, é utilizado em vários processos tais como na fabricação de ligas ferrosas e não-ferrosas, em processos de recobrimentos de superfícies metálicas, na cunhagem de moedas, na fabricação de catalisadores para reações de hidrogenação de óleos e gorduras, na síntese de diversos produtos químicos e farmacêuticos, na produção de aço inoxidável, ligas metálicas, baterias recarregáveis, em turbinas e motores à jato, na produção de aquecedores elétricos entre outros.

Os revestimentos metálicos, uma das utilizações do níquel, constituem um dos processos mais importantes de proteção anticorrosiva. Além dessa proteção, que é sua principal função, também tem a finalidade de melhorar as características físicas (refletibilidade, condutividade elétrica, resistência à abrasão) e estéticas.

O níquel foi um dos primeiros metais depositados galvanicamente e é um material protetor de grande importância. Um dos componentes de um eletrólito de níquel é o sal metálico. Dentre os sais usados, o mais importante é o sulfato de níquel $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Nos efluentes galvânicos, os metais pesados são geralmente retirados por precipitação química/eletroquímica e troca iônica. Há também pesquisas sobre a utilização de biomassa como adsorvente.

Embora o processo de precipitação seja relativamente simples, ele apresenta algumas desvantagens como a formação de uma lama, que aumenta os custos operacionais, e em alguns casos, pode ser

classificada como perigosa, levando ao problema de se escolher a melhor forma de disposição e pode não produzir um efluente com quantidade suficiente baixa de metais pesados¹⁸.

Zeólitas têm sido usadas cada vez mais no campo de redução de poluição, inclusive na remoção de metais pesados de efluentes industriais. Tanto a propriedade de troca iônica quanto a absorção pode ser utilizada, porém, a maioria das aplicações que tem sido desenvolvida está baseada na capacidade que as zeólitas têm de trocar seletivamente cátions de soluções aquosas⁹.

O fato de as zeólitas possuírem os cátions trocáveis sódio, cálcio e potássio, que são praticamente inofensivos a qualquer tipo de vida, fazem delas alternativa atrativa para remover cátions de metais pesados de efluentes industriais⁸.

Nesse trabalho, tem-se como objetivo avaliar a capacidade e seletividade das zeólitas NaX, CaA, NaY, CaY (sintéticas) e clinoptilolita (natural) na troca do cátion níquel presente na água de lavagem de um banho galvânico, utilizando um sistema descontínuo

Zeólitas são aluminosilicatos hidratados de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, constituídas por tetraedros de alumina $(\text{AlO}_4)^{-5}$ e sílica $(\text{SiO}_4)^{-4}$ ligados tridimensionalmente através de átomos de oxigênio sendo que cada átomo de oxigênio pertence a dois tetraedros⁶.

Como o alumínio é trivalente, há um desbalanceamento de carga, conferindo à estrutura uma carga negativa que é balanceada por cátions nos canais. Esses cátions que tornam a estrutura das zeólitas eletricamente neutras, são elementos do grupo 1 ou 2 da tabela periódica, principalmente sódio, potássio, magnésio e cálcio. A estrutura das zeólitas permite a troca de cátions que é determinada, principalmente, pelo diâmetro dos poros.

Os tetraedros se arranjam em anéis que por sua vez são combinados para formar canais e cavidades regulares e uniformes. Nos canais há moléculas de água em movimento.

A fórmula estrutural da zeólita pode ser expressa pela cela unitária cristalográfica $M_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_a]$ sendo que y/x varia entre 1 e 5

dependendo da estrutura. Os números x , y e n são inteiros. A soma $(x + y)$ é o número total de tetraedros na cela unitária.

As zeólitas possuem uma estrutura rígida, estável a altas temperaturas, oxidação/redução e radiação¹⁵. Algumas zeólitas apresentam alta estabilidade térmica e química, tornando-as úteis em vários processos industriais importantes tais como catálise, separação, purificação e troca iônica.

A troca iônica é uma importante habilidade das zeólitas que se dá devido à sua cristalinidade e sua estrutura bem definida.

Existem três propriedades importantes que determinam a aplicação de zeólitas em troca iônica: cinética de troca, capacidade de troca iônica e seletividade do cátion.

A cinética se preocupa com o tempo necessário para o contra-íon mover-se para o sítio de troca e deslocar o cátion que está na estrutura. Segundo Vaughan¹⁷ a maior das trocas ocorrem entre 5 a 30 minutos à temperatura moderada (20 a 80 °C). Entretanto podem ser necessários alguns dias e temperaturas elevadas para que se consiga atingir uma troca total pois os cátions que se encontram em pequenas cavidades não são trocados facilmente.

A seletividade diz respeito à preferência da zeólita por um determinado cátion em detrimento a outros. É uma propriedade que é alterada pela mudança da razão Si/Al. Geralmente as zeólitas apresentam alta seletividade para cátions que têm facilidade de penetrar em seus poros e cada zeólita apresenta uma série de seletividade que é a preferência de troca da zeólita para diferentes cátions.

A capacidade de troca de cátions (C.T.C) refere-se ao número de miliequivalentes (mEq) de um dado cátion por grama ou 100 g de zeólita. Essa propriedade está relacionada com a razão entre Si e Al (Tabela 1), ou mais precisamente à quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica, e também da forma catiônica da zeólita. Maiores capacidades de troca são observadas em zeólitas que apresentam baixa relação SiO₂/Al₂O₃. Breck³ afirmou que em alguns casos a medida da capacidade de troca desvia dos valores teóricos devido a impurezas ou variação na composição química.

A utilização de zeólitas no controle de poluição do meio ambiente é devido a sua alta capacidade de troca catiônica e seletividade para vários cátions metálicos tóxicos. O íon sódio é o mais efetivo íon trocável por íons de metais pesados¹⁹. Porém, devido a seus tamanhos (Tabela 2) certos metais pesados não podem ser trocados com todos os íons sódio dentro da estrutura cristalina da zeólita.

Comparando-se os valores dos raios iônicos e raios hidratados de alguns cátions com as dimensões dos canais das zeólitas, como mostrado na Tabela 3, vê-se que os íons não hidratados podem passar facilmente através dos canais, mas os íons hidratados são aproximadamente do mesmo tamanho que as dimensões dos canais podendo dificultar a troca.

Vários trabalhos foram conduzidos analisando-se a possibilidade de utilização de zeólitas na remoção de metais pesados e mostraram que a troca iônica é um procedimento útil no tratamento de águas residuárias industrial.

2. Material e Métodos

As zeólitas utilizadas foram NaX, CaA, NaY, CaY e clinoptilolita que contém como principais cátions trocáveis Na⁺ e Ca²⁺. Primeiramente foram comparadas zeólitas com diâmetros de poros variados - NaX (7,4 Å), CaA (5Å), clinoptilolita (4,0 × 5,0 Å) – depois zeólitas com cátions trocáveis diferentes e por fim zeólitas de naturezas diferentes – natural clinoptilolita e as sintéticas NaX e CaA.

Logo após utilizou-se as zeólitas X, na forma sódica, e Y nas formas sódica e cálcica. Utilizou-se essas zeólitas por serem isoestruturais, ambas sintéticas, possuindo mesmo diâmetro de poro, diferindo apenas na quantidade de alumínio, sendo que a zeólita Y

Tabela 1. Relação Si/Al e capacidade de troca catiônica (C.T.C) de algumas zeólitas.

Zeólita	Si/Al	mEq.g ⁻¹
Zeólita A	1,00 - 1,25	7,0
Zeólita X	1,00 - 1,50	6,4
Zeólita Y	1,50 - 3,00	5,0
Chabazita	1,60 - 3,00	5,0
Analcina	1,80 - 2,90	4,9
Erionita	3,00 - 6,50	3,8
Mordenita	4,10 - 5,00	2,6
Clinoptilolita	4,25 - 5,25	2,6

Fonte: Smolka e Schwinger¹⁶ e Breck³.

Tabela 2. Dimensão dos raios iônico e iônico hidratado de alguns cátions.

Cátions	Raio iônico (Å)	Raio iônico hidratado (Å)
Cr ³⁺	0,64	4,61
Ba ²⁺	1,35	4,04
Cd ²⁺	0,97	4,26
Cu ²⁺	0,72	4,19
Pb ²⁺	0,97	4,01
Zn ²⁺	0,74	4,30
Ni ²⁺	0,70	4,04
Ca ²⁺	0,99	4,12
Na ⁺	0,95	3,58
K ⁺	1,33	3,31

Fonte: Nightingale Júnior¹⁰.

Tabela 3. Estrutura dos poros e cátions trocáveis de zeólitas.

Zeólita	Diâmetro do poro (Å)	Cátion trocável
X	7,4	Na
Y	7,4	Na
A	3,0	Na
A	4,0	K, Na
A	5,0	Ca, Na
Chabazita	4,0	Na, K, Ca, Mg
Clinoptilolita	4,0 × 5,0	Na, K, Ca, Mg
Mordenita	6,0 × 7,0	Na
Philipsita	3,0	Na, K, Ca, Mg
Analcina	2,6	Na

Fonte: Vaughan¹⁷.

apresenta razão Si/Al que varia de 1,5 a 3,0, enquanto a zeólita X, 1,0 a 1,5.

As zeólitas foram utilizadas na granulometria em que foram adquiridas, pois segundo Kesraoui-Ouki et al.⁷, o tamanho de partícula não influencia significativamente na troca de cátions porque esta se dá predominantemente nos canais e cavidades das zeólitas. Na zeólita natural não foi feito nenhum tipo de condicionamento ou tratamento.

A solução que contém o íon de metal pesado é proveniente de tanques de água de lavagem de banho galvânico de níquel da planta de galvanoplastia da Escola SENAI – Mário Amato.

As zeólitas foram caracterizadas por difração e fluorescência de raio X.

Com base nos estudos de Vaughan¹⁷ e Piva¹¹ estabeleceu-se que a troca seria realizada à temperatura ambiente (em torno de 25 °C) com um tempo de contato entre a zeólita e a solução de 15 minutos, mantendo-se a solução sob agitação mecânica. Apesar de se ter

verificado que quanto maior a temperatura maior a capacidade de troca de cátions, utilizou-se temperatura ambiente com o intuito de simular as condições em que a solução a ser tratada se encontra ao sair do processo. O tempo de contato foi escolhido arbitrariamente como um valor entre 5 a 30 minutos, já que essa variável não influencia significativamente a capacidade de troca.

Para os ensaios, colocou-se 100 mL da solução em contato com 2,0 g de zeólita. A solução foi mantida em agitação mecânica por 15 minutos, sendo filtrada à vácuo em funil de Buchner logo após a agitação, utilizando papel de filtro qualitativo REAGEN-40. Para cada zeólita foram feitos três ensaios para verificar a reprodutibilidade dos resultados.

As concentrações (em ppm) dos íons níquel, sódio e cálcio foram medidas por espectrografia por Plasma de Acoplamento Induzido antes e após o tratamento com as zeólitas.

Para estudar a quantidade de zeólita que ainda poderia reduzir a concentração do cátion níquel até o limite permitido variou-se a quantidade da zeólita NaX, utilizando 1,0, 0,5 e 0,25 g. A troca de cátions e a determinação das concentrações dos cátions foram realizadas de maneira descrita anteriormente.

Realizou-se o mesmo ensaio com a zeólita Y nas formas sódica e cálcica utilizando 2,0, 1,0, 0,5 e 0,25 g para poder comparar sua eficiência de redução da concentração do íon níquel com a eficiência da zeólita X.

As análises de difração de raio X foram feitas com as amostras em pó compactadas, com o aparelho operando com radiação Ka – cobre, varredura de 2° a 90° (2θ). O tamanho do passo foi de 0,020° com um tempo de 1 segundo/ passo. As amostras foram colocadas em um porta-amostra de aço inoxidável e prensadas para compactação, evitando a promoção de orientação preferencial.

A identificação das zeólitas foi feito comparando-se os difratogramas com o banco de dados do International Center Diffraction Data (ICDD)

Na fluorescência de raio X as amostras de zeólitas foram pulverizadas em moinhos de disco para diminuição da granulometria. Pesou-se 10,0 g da amostra e adicionou-se 1%, ou seja, 1,0 g de agente aglomerante. A mistura foi prensada por 20 segundos, formando assim as pastilhas que seguem para a análise.

3. Resultados e Discussão

3.1. Caracterização das zeólitas

Comparando-se os difratogramas de raio X das zeólitas com os dados do ICDD – PDF1, constatou-se que o difratograma da zeólita NaX coincide com o de uma zeólita cuja fórmula é $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2,200}\text{O}_6\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (referência 38-0237). O difratograma da zeólita CaA comparado com o banco de dados, confirma se tratar de uma estrutura de zeólita A (referência 11-0590). Nos difratogramas das zeólitas Y os principais picos coincidem com os da natural faujasita, referência 12-0246, sendo essa isoestrutural com a zeólita Y. Já a zeólita clinoptilolita tem praticamente os mesmos picos da referência 39-1383 que é o padrão de um clinoptilolita.

A Tabela 4 mostra a porcentagem em peso dos óxidos dos principais cátions presentes nas zeólitas NaX, CaA e clinoptilolita obtida pela fluorescência de raio X.

A razão Si/Al de 6,07 para a clinoptilolita está acima da faixa estabelecida por Breck³ que é de 4,25-5,25 e isso pode ser devido à presença de impurezas que contém silício, visto que essa zeólita natural foi utilizada sem nenhum beneficiamento. Podem também estar presentes carbonatos, montmorilolita, vidros, quartzo, feldspato e calcita^{1,2,14}. Já a zeólita NaX apresentou uma razão Si/Al de 1,30 e a zeólita CaA de 1,12, valores bem próximos dos teóricos que variam de 1,0-1,50 e 1,00-1,25 respectivamente.

Quanto aos cátions trocáveis, a zeólita CaA possui principalmente os cátions cálcio e sódio. Ela apresenta uma boa porcentagem de

sódio (porcentagem de óxido de sódio – 6,00%) devido ao fato dessa zeólita ser sintetizada na forma sódica e posteriormente troca-se o cátion sódio por cálcio mas nem todo sódio presente na estrutura pode ser trocado por cálcio, principalmente os presentes nas pequenas cavidades. A zeólita clinoptilolita, por se natural, possui em sua estrutura sódio, cálcio, potássio e, em menor quantidade, magnésio. A zeólita NaX, por ser uma zeólita sintetizada com o cátion sódio, possui em sua estrutura basicamente o cátion sódio.

De acordo com esses dados, pode-se ter uma aproximação do valor da capacidade de troca catiônica (C.T.C.) de cada uma das zeólitas, somando-se os principais cátions trocáveis presentes na amostra (Tabela 5)

O fato da análise de fluorescência de raio X mostrar os íons da amostra analisada, podendo eles estar ou não na estrutura cristalina, podendo até mesmo estar associados à impurezas, reflete na capacidade de troca encontrada. Comparando-se a C.T.C máxima teórica e a calculada pelos resultados da análise de fluorescência de raio X para as zeólitas clinoptilolita e a CaA, vê-se que a experimental apresentou valores maiores, indicando que pode haver nas amostras analisadas cátions que não fazem parte da estrutura das zeólitas. A C.T.C. está relacionada com a quantidade de alumínio e do tipo de cátion presente na zeólita.

3.2. Troca de cátions

Realizou-se a troca dos íons presentes nas zeólitas, basicamente sódio e cálcio, pelo íon níquel presente na solução a ser tratada. Inicialmente fez-se o tratamento da solução com as zeólitas NaX, CaA e clinoptilolita.

Os cátions sódio, cálcio e níquel foram analisados nas soluções antes e após o tratamento com as zeólitas por Plasma de Acoplamento Induzido. Todas as análises foram feitas em triplicata para observar a reprodutibilidade dos resultados. Os valores utilizados para estudo foram as médias aritméticas dos valores obtidos (Tabela 6).

Os símbolos utilizados na Tabela 6 têm o seguinte significado: NiC, solução de níquel tratada com zeólita clinoptilolita; NiX, solução de níquel tratada com zeólita NaX; NiA, solução de níquel tratada com zeólita CaA.

Observa-se que a solução sem tratamento, ou seja, o efluente da água de lavagem do banho galvânico contém, além do cátion níquel

Tabela 4. Resultado da fluorescência de raio X, apresentando a porcentagem em peso dos óxidos dos principais cátions presentes nas zeólitas.

Óxidos	Zeólitas		
	Clinoptilolita (% em peso)	CaA (% em peso)	NaX (% em peso)
SiO ₂	75,80	44,40	49,40
Al ₂ O ₃	10,60	33,50	32,10
Na ₂ O	1,56	6,00	18,00
K ₂ O	1,78	0,21	0,03
CaO	5,50	15,20	0,04
MgO	0,39	-	-
Fe ₂ O ₃	3,25	0,06	0,03
BaO	0,15	-	0,01

Tabela 5. Comparação da capacidade de troca catiônica (mEq.g⁻¹) calculada nas amostras e teórica das zeólitas estudadas.

Zeólita	C.T.C Calculada nas amostras (mEq.g ⁻¹)	C.T.C. Teórica (mEq.g ⁻¹)
Clinoptilolita	2,8	2,6
NaX	5,8	6,4
CaA	7,4	7,0

de interesse no estudo, os cátions sódio e cálcio em quantidades consideráveis. As soluções tratadas contêm os mesmos cátions só que em menor quantidade.

Pelos resultados apresentados, observa-se que todas as zeólitas reduziram a concentração do íon níquel e do íon cálcio e que houve um aumento na concentração do íon sódio nas soluções após o tratamento. A zeólita NaX foi a que mostrou maior eficiência de redução da concentração de níquel, alcançando uma redução de 99,94%. As zeólitas clinoptilolita e CaA mostraram redução similares, 47,12 e 42,18%, respectivamente.

A redução da concentração do cátion níquel realizado pela zeólita clinoptilolita não foi satisfatório. A clinoptilolita apresenta baixa capacidade de troca. Semmens e Seyfarth¹³ afirmam que a clinoptilolita não é muito seletiva para o níquel como é para outros cátions de metais pesados como o cádmio, chumbo, cobre e zinco.

Deve-se levar em consideração também que há outros cátions de metais pesados que são cátions competitivos, tais como zinco, cobre, cromo, presentes na solução em pequenas quantidades devido ao contato com outros banhos usados no processo galvânico⁵.

A presença do cátion cálcio na solução a ser tratada é muito importante, pois, observando-se a seletividade das zeólitas, verifica-se que as três zeólitas estudadas apresentam uma maior preferência ao cálcio em relação ao níquel^{8,12,14,17}.

Observando-se a zeólita A, verifica-se que parte dos cátions sódio presentes em sua estrutura foram trocados por cátions cálcio da solução, ao invés de ser trocado por níquel. A zeólita NaX retirou mais que 99,85% dos cátions cálcio presentes na solução. Esse comportamento se dá devido à preferência das zeólitas pelo cálcio.

Outro fator relevante é que não foi feito nenhum tratamento prévio do efluente para retirada de aditivos orgânicos, comumente adicionados aos banhos ou para a solubilização de possíveis complexos que tenham se formado ou ainda para corrigir o pH da solução, situações estas que interferem na eficiência de troca de cátions das zeólitas. É possível que cátions orgânicos grandes presentes na solução possam obstruir as entradas dos canais onde ocorrem as trocas.

Comparando-se os tamanhos dos canais das zeólitas, observa-se que a zeólita NaX possui maior abertura (7,4 Å) que as outras zeólitas, com isso a passagem de cátions é facilitada, permitindo assim uma maior eficiência de troca. A zeólita CaA tem uma abertura de 5,0 Å e a clinoptilolita possui janelas elíptica de dimensões de 4,0 × 5,0 Å. No caso do níquel, mesmo o íon hidratado tem facilidade de troca se for observado somente o tamanho do cátion (4,04 Å) sem ser levado em conta outros fatores que influenciam a troca catiônica tais como a concentração do cátion na solução, temperatura, espécie aniônica associada ao cátion e o solvente.

Pode-se observar que a zeólita NaX, que mostrou melhor resultado, possui na sua estrutura basicamente o sódio como cátion trocável, enquanto a zeólita CaA possui cálcio e sódio e a clinoptilolita, além de sódio e cálcio, também possui potássio e pequena quantidade de magnésio e bário. Como a zeólita X apresentou melhor resultado, isso pode confirmar que, aparentemente, o cátion sódio é o íon que melhor pode ser trocado por cátions de metais pesados.

A redução da concentração de níquel obtida pelo método convencional realizado pela Escola SENAI Mário Amato, chega a um valor de 0,050 ppm. Comparando-se esse valor com os obtidos com o tratamento com zeólitas, observa-se que com a zeólita NaX é possível chegar a um valor mais baixo (<0,032 ppm).

A zeólita NaX reduziu a concentração do cátion níquel a níveis abaixo aos dos padrões de emissão de efluentes à rede pública, que é de 2,0 ppm⁴. Já com as zeólitas clinoptilolita e CaA não foi possível chegar a esse nível porém é provável que se possa chegar a um resultado satisfatório utilizando essas zeólitas. Seria necessário pra tanto utilizar uma maior quantidade de zeólita e/ou fazer um tratamento prévio tanto nas zeólitas quanto na solução.

3.3. Estudo da zeólita NaX

Devido ao fato de a zeólita NaX apresentar, entre as três zeólitas estudadas, a melhor eficiência na remoção do cátion níquel, estudou-se a variação da quantidade dessa zeólita. Para isso reduziu-se a quantidade de zeólita pra 1,0, 0,5 e 0,25 g utilizando o mesmo volume de solução (100 mL) e mediu-se a concentração do cátion níquel na solução após o tratamento com a zeólita (Tabela 7).

Conforme se diminui a quantidade de zeólita utilizada para se fazer o tratamento, a quantidade de níquel restante na solução é maior. Utilizando-se uma quantidade mínima de 1,0 g de zeólita para tratar 100 mL de solução, é possível reduzir a concentração de níquel a níveis aceitáveis, ou seja, a concentração de níquel ainda encontra-se abaixo do padrão exigido e ainda apresenta vantagens sobre o método químico convencional.

3.4. Estudo da zeólita Y

As zeólitas X e Y são isoestruturais, possuem diâmetro de poro semelhantes (7,4 Å), ambas são sintéticas, diferindo apenas na quantidade de alumínio, sendo que a zeólita Y apresenta razão Si/Al que varia de 1,5 a 3,0 enquanto a zeólita X, de 1,0 a 1,5, com isso apresentam diferenças na capacidade de troca de cátions.

Realizou-se o tratamento do banho galvânico com as zeólitas NaY e CaY. Utilizou-se 2,0, 1,0, 0,5 e 0,25 g de cada uma das zeólitas. Colocou-se 100 mL de solução em contato com as diferentes massas de zeólitas. Logo após o tratamento com as zeólitas, foram medidas as concentrações do cátion níquel nas soluções resultantes. A Tabela 8 apresenta os valores de concentração do cátion níquel na solução após o tratamento com as zeólitas NaY e CaY.

As zeólitas X e Y apresentam mesma abertura de poros, com isso o níquel deveria ter a mesma facilidade de entrada nas duas zeólitas. Os cátions trocáveis estão relacionados com a quantidade tetraedros de alumínio presente na estrutura da zeólita e a capacidade de troca

Tabela 6. Médias das concentrações dos cátions (ppm) nas soluções antes e após o tratamento com zeólitas.

Soluções	Cátions		
	Na ⁺ (ppm)	Ca ²⁺ (ppm)	Ni ²⁺ (ppm)
Sem tratamento	34,93	22,14	58,70
NiC	80,25	17,38	31,04
NiX	169,65	<0,034	<0,032
NiA	91,03	3,11	33,94

Tabela 7. Concentração de níquel após o tratamento com quantidades variadas de zeólita NaX.

Quantidade de zeólita NaX (g)	Concentração de NiNa solução tratada (ppm)
1,00	<0,05
0,50	0,0955
0,25	0,2070

Tabela 8. Concentração de níquel após tratamento com quantidades variadas de zeólitas NaY e CaY.

Quantidade de zeólita (g)	Concentração de níquel (ppm)	
	Zeólita NaY	Zeólita CaY
2,0	8,12	12,68
1,0	14,51	20,82
0,5	20,14	28,89
0,25	24,64	38,49

catiônica é inversamente proporcional à razão Si/Al. A zeólita Y apresenta razão Si/Al maior que a zeólita X e, conseqüentemente, uma menor C.T.C., com isso sua eficiência na remoção do metal na solução foi menor.

A zeólita Y não baixou a concentração do íon níquel a valores admissíveis pela legislação ambiental brasileira nem a valores próximos aos obtidos pelo método químicos convencional, como foi obtido com a zeólita NaX.

Comparando-se o comportamento da zeólita Y na forma sódica e na forma cálcica, observa-se que o íon sódio é mais facilmente trocado por íons de metais pesados. Utilizando-se, por exemplo, 2,0 g de zeólita, a NaY reduziu em 86,17% a concentração de níquel enquanto a zeólita CaY reduziu 78,40%.

Comparando-se com os resultados obtidos ao usar 2,0 g das zeólitas CaA e clinoptilolita, vê-se que a zeólita Y, tanto na forma sódica quanto na forma cálcica, mostrou maior eficiência de redução da concentração do cátion níquel, quando usou-se também 2,0 g

4. Conclusões

Observa-se que é possível utilizar zeólitas para redução da concentração de cátion níquel de efluentes de água de lavagem de banhos galvânicos. Com o tratamento das soluções com zeólitas, pode-se obter concentrações de níquel abaixo das obtidas com o tratamento químicos convencional, quando utiliza-se zeólita NaX numa quantidade mínima de 1,0 g para cada 100 mL de solução. Utilizando as mesmas quantidades de zeólitas (2,0 g) para tratar 100 mL de solução, a zeólita NaX comparada com as zeólitas clinoptilolita e CaA, foi a que mostrou melhor eficiência na troca por íon níquel, satisfazendo os padrões de emissão exigidos pela lei brasileira. A zeólita NaX removeu 99,94% do íon níquel presente na solução enquanto as zeólitas clinoptilolita e CaA removeram 47,12 e 42,18% respectivamente. Utilizando quantidades menores de zeólita NaX (1,0, 0,5 e 0,25 g) foi também possível obter concentrações de níquel dentro dos padrões exigidos pela lei brasileira. A zeólita NaX apresentou melhor eficiência na redução da concentração do cátion níquel que as zeólitas CaY e NaY, mostrando que entre zeólitas de mesma abertura de poros, será mais eficiente, no caso do níquel, a que tiver maior capacidade de troca catiônica. Entre as zeólitas NaY e CaY a primeira é a que removeu maior quantidade de cátion níquel da solução tratada e isso se deve à seletividade da zeólita.

Sugere-se, a partir das observações, estudar o comportamento da zeólita clinoptilolita na remoção de níquel após um tratamento na zeólita a fim de retirar as impurezas e trocar os cátions presentes em sua estrutura por íons sódio.

Referências

1. AMES JÚNIOR, L. L. The cation sieves properties of clinoptilolite. **The American Mineralogist**, v. 45, p. 689-700, 1960.
2. BARRER, R. M.; PAPADOPOULOS, R.; REES, L. V. C. Exchange of sodium in clinoptilolite by organic cations. **Journal of Inorganic Chemistry**, v. 29, p. 2047-2063, 1967.
3. BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. New York: John Wiley & Sons, 1974.
4. SÃO PAULO (Estado). Companhia Ambiental do Estado de São Paulo – CETESB. Decreto nº 8468, de 8 de setembro de 1976. **Diário Oficial do Estado de São Paulo**, São Paulo, Poder Executivo, 09 set. 1976. Legislação Estadual.
5. FERREIRA, K. D.; PIVA, A. M.; RODRIGUES, S. Remoção de metais pesados utilizando as zeólitas NaX e clinoptilolita. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 41, 1997, São Paulo. **Anais...**
6. KERR, G. T. Synthetic zeolites. **Scientific American**, p. 82-87, 1989.
7. KESRAOUL-OUKI, S.; CHEESEMAN, C. R.; PERRY, R. Effects of conditioning and treatment of chabazita and clinoptilolite prior to lead cadmium removal. **Environmental Science & Technology**, v. 27, n. 6, p. 1108-1116, 1993.
8. KESRAOUL-OUKI, S.; CHEESEMAN, C. R.; PERRY, R. Natural zeolite utilisation in pollution control: a review of applications to metals effluents. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 59, p. 121-126, 1994.
9. MUNPTON, F. A. Natural zeolites: a new industrial mineral commodity. In: SAND, L. B.; MUNPTON, F. A. (Ed.). **Natural zeolite: occurrence, properties, use**. New York: Pergamon Press, 1978. p. 3-27.
10. NIGHTINGALE JÚNIOR, E. R. Phenomenological theory of ion solvation effective radius of hydrated ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, p. 1381-1387, 1959.
11. PIVA, A. M. **Estudo da troca do cátion cálcio na zeólita sintética NaX**. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)-Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.
12. SCHWUGER, Von. M. J. et al. Zur verwendung von Na-Alsilikaten in waschmitteln. Teil IV: modelluntersuchungen zum ionenaustausch von schwermetallen im bereich geringer ionenkonzentrationen. **Tenside Detergents**, v. 13, p. 305-312, 1976.
13. SEMMENS, M. J.; SEYFARTH, M. The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: SAND, L. B.; MUNPTON, F. A. (Ed.) **Natural zeolite: occurrence, properties, use**. Pergamon Press, 1978. p. 517-526.
14. SEMMENS, M. J.; MARTIN, W. P. The influence of pretreatment on capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. **Water Resources**, v. 22, n. 5, p. 537-542, 1988.
15. SHERMAN, J. D. **Ion exchange separations with molecular sieve zeólitas**. Zeolites: Science and Technology, 1984. p. 583-623. (Nato Adi Series).
16. SMOLKA, H. G.; SCHWUGER, M. J. Cleansing action of natural zeolites in detergents. In: SAND, L. B.; MUNPTON, F. A. (Ed.). **Natural zeolite: occurrence, properties, use**. New York: Pergamon Press. 1978. p. 487-493.
17. VAUGHAN, D. E. W. The synthesis and manufacture of zeolites. **Chemical Engineering Progress**, v. 84, p. 25-31, 1988.
18. ZAMZOW, M. J.; MURPHY, J. E. Removal of metal cations from water using zeolites. **Separation Science and Technology**, v. 27, n. 14, p. 1969-1984, 1992.
19. ZAMZOW, M. J. et al. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. **Separation Science and Technology**, v. 25, p. 1555-1596, 1990.