



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Estudo de Processos de Sorção em Zeólitas Modificadas para Remoção de Diferentes Poluentes da Água

Autora: Gabriela Costa Stoll

Orientadoras: Prof^ª. Dra. Isabel Cristina Tessaro

Prof^ª. Dra. Liliana Amaral Féris

Coorientadora: Eng. Manuela Gomes Cardoso

Porto Alegre, janeiro de 2013

Sumário

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos	3
2.1	Poluição dos Recursos Hídricos	3
2.1.1	Poluentes Emergentes como Disruptores Endócrinos: Bisfenol A	3
2.1.2	Potencial Poluente de Compostos Nitrogenados: Nitrato e Íon Amônio	5
2.2	Alguns Tratamentos Propostos para Águas Residuais	6
2.3	Zeólitas Visando o Tratamento de Efluentes Líquidos	7
2.3.1	Propriedades e Características	7
2.3.2	Sorção	10
2.3.3	Troca Iônica	12
2.3.4	Modificação das Propriedades Superficiais das Zeólitas	13
2.3.5	Capacidade de Regeneração das Zeólitas	15
3	Materiais e Métodos	17
3.1	Material Sorvente	17
3.2	Soluções Sintéticas dos Diferentes Sorvatos	17
3.3	Modificação Química Superficial da Zeólita	18
3.3.1	Modificação Superficial com Quitosana	18
3.3.2	Modificação Superficial com HDTMA-Br	19
3.4	Ensaio de sorção	19
3.5	Caracterização das Zeólitas Modificadas e Não Modificadas	21
3.5.1	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	21
3.5.2	Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS)	21
3.5.3	Difração de Raios X (XRD)	21
4	Resultados e Discussão	22
4.1	Estudo da Capacidade de Sorção de Zeólitas Naturais com e sem Modificação	22
4.1.1	Capacidade de Sorção da Zeólita Natural	22
4.1.2	Capacidade de Sorção da Zeólita Modificada com Quitosana	23
4.1.3	Capacidade de Sorção da Zeólita Modificada com HDTMA-Br	23
4.2	Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	25
4.2.1	FTIR: Modificação com HDTMA-Br	25
4.2.2	FTIR: Modificação com Quitosana	27
4.3	Análise de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS)	28
4.3.1	EDS da Zeólita Natural	28
4.3.1	EDS da Zeólita Modificada com Quitosana	28
4.3.2	EDS da Zeólita Modificada com HDTMA-Br	29
4.4	Análise de Difração de Raios X (XRD)	30
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	32
6	Referências	34
	Apêndice A	39

Agradecimentos

Em primeiro lugar, aos meus pais, Mirela e Sérgio pelo apoio irrestrito, por estarem lado a lado fortalecendo sempre minhas motivações, pela amizade e companheirismo promotores de tantos momentos agradáveis e por todos os ensinamentos que orientaram minhas escolhas.

Às minhas avós Lia e Edith que com doçura souberam trazer força a toda minha caminhada. À minha querida Tia Vanessa, também sempre presente.

Às minhas orientadoras Isabel Tessaro, Liliana Féris e Manuela Cardoso pelos constantes encontros, pela confiança, discussões pertinentes e contribuições imprescindíveis ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos e colegas de curso que me encorajaram e estimularam a querer chegar o mais longe quanto possível for. Carlo Morandi, Alice D’Almeida, Giulia Lorenzini, Carolina Chaves, Lucas Foppa e Pedro Jiménez obrigada pelas risadas, pelos aprendizados, pelo suporte quando necessário, pela aceitação e amizade incondicional.

À Franzinha pela época de estágio na Braskem e trocas constantes.

Ao meu grande amigo André Erichsen pela confiança e admiração mútua e pela segurança de saber com quem contar.

Aos colegas do Lasop e Lasem pelas valiosas colaborações, em especial ao Odivan, ao Maurício e ao Alan.

À professora Deborah Dick, ao doutorando Anderson Leite e ao professor Oscar Lopez por todo o auxílio neste trabalho e transmissão de conhecimento.

Aos grandes Mestres da UFRGS pelo grande esforço conjunto em formar pessoas não apenas com conhecimentos sólidos como também engajadas na busca de melhorias que corroborem para um mundo mais justo.

Aos demais familiares e amigos.

Resumo

Com o objetivo de obter um material sorvente versátil para uma ampla gama de poluentes na água, zeólita natural comercial foi modificada por adsorção de surfactantes catiônicos em sua superfície. O método de modificação realizado é governado por mecanismos de troca catiônica e interações hidrofóbicas e utilizaram-se concentrações de surfactante maiores que a concentração micelar crítica (CMC), visando obtenção de bicamada completa do surfactante na superfície da zeólita. Comparou-se, através de testes de sorção, a capacidade de retenção das zeólitas não modificada, modificada com brometo hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) e modificada com quitosana para três classes de poluentes da água: ânion nitrato, cátion amônio e o composto orgânico 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, conhecido como bisfenol A. A zeólita natural sem modificação apresentou pouca afinidade para o composto orgânico bem como para o ânion nitrato conforme esperado devido a sua carga estrutural negativa e caráter hidrofílico. Para a zeólita modificada com HDTMA-Br observou-se um aumento considerável na retenção do ânion nitrato e do bisfenol A que proporcionou remoção de aproximadamente 65% e 66%, respectivamente, para cada poluente. A capacidade de troca catiônica, já existente na zeólita natural e responsável pela retenção do cátion amônio, foi mantida nos poros do material zeolítico modificado uma vez que as moléculas dos surfactantes foram adsorvidas somente na superfície externa. A modificação com quitosana não apresentou melhora na capacidade de sorção da zeólita. Caracterizaram-se os sólidos sorventes modificados e não modificados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) com a finalidade de tentar confirmar a interação entre o surfactante catiônico utilizado na modificação superficial do material sorvente e o próprio sorvente. O aparecimento dos principais picos característicos do HDTMA-Br nos espectros de infravermelho das zeólitas modificadas comprovou que ocorreu o processo de adsorção do surfactante na superfície do material. Através de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS) avaliou-se a composição elementar semi-quantitativa da zeólita natural e das zeólitas modificadas por quitosana e HDTMA-Br. Para a zeólita tratada com HDTMA-Br a porcentagem mássica de carbono aumentou 15%, o que indicou uma modificação superficial representativa que vai ao encontro dos resultados de remoção obtidos na sorção. Na análise de Raios X não ocorreu aparecimento de novos picos, o que indica que a natureza cristalina permaneceu inviolada após o tratamento com HDTMA-Br. Para todas as caracterizações realizadas não foram encontrados indícios de que a modificação com quitosana tenha sido eficaz, corroborando, assim, com os resultados não satisfatórios de remoção. Por conseguinte, a modificação com HDTMA-Br em zeólitas apresenta-se como uma técnica com potencial na modernização do tratamento de águas residuais por reter satisfatoriamente as três classes de poluentes estudadas.

Palavras-chave: zeólita, surfactantes catiônicos, zeólita modificada, sorção.

Lista de Figuras

Figura 1. Estrutura molecular do bisfenol A	4
Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro. Fonte: Adaptada de Luz (1995).....	8
Figura 3. Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros. Fonte: Adaptado de Schuchardt e Luna (2001).....	9
Figura 4. Representação Esquemática das Forças Intermoleculares em um Sólido Sorvente Fonte: Adaptada de Ramalho (1983).....	11
Figura 5. Representação da retenção de ânions, orgânicos apolares e cátions em zeólitas modificadas por surfactantes formando bicamada completa.	14
Figura 6 Incubadora refrigerada com agitação orbital utilizada durante a modificação da zeólita com quitosana e com HDTMA-Br.....	18
Figura 7. Diagrama da Distribuição de Espécies Químicas de BPA. Fonte: Dong et al. (2010)	25
Figura 8. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Modificação com HDTMA-Br	26
Figura 9. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Segunda Modificação com HDTMA-Br.....	27
Figura 10. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Modificação com Quitosana.....	27
Figura 11. Espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Natural	28
Figura 12. Espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Modificada com Quitosana.....	29
Figura 13. Espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Modificada com HDTMA-Br.....	30
Figura 14. Difrátogramas de Raios x dos Materiais Zeolíticos: ZN, ZN Quitosana e ZN HDTMA.....	31

Lista de Tabelas

Tabela 1. Composição Mássica da Zeólita. Fonte: Celta Brasil Ltda.....	17
Tabela 2. Características Físicas da Zeólita. Fonte: Celta Brasil Ltda.	17
Tabela 3. Experimentos de Sorção de NH_4^+ em Zeólita Natural.....	22
Tabela 4. Experimentos de Sorção de Bisfenol A em Zeólita Natural	22
Tabela 5. Experimentos de Sorção de NO_3^- em Zeólita Natural.....	23
Tabela 6. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO_3^- em Zeólita Modificada com Quitosana.....	23
Tabela 7. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO_3^- em Zeólita Modificada com HDTMA-Br.....	24
Tabela 8. Experimentos de Sorção de NH_4^+ em Zeólita Modificada com HDTMA-Br	24
Tabela 9. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO_3^- em Zeólita Modificada com HDTMA-Br (Repetição)	24
Tabela 10. Experimentos de Sorção de Bisfenol A em Zeólita Modificada com HDTMA-Br em pH 10.....	25

Lista de Abreviaturas e Siglas

BPA	Bisfenol A ou 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (IUPAC)
CMC	Concentração Micelar Crítica
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
EDCs	<i>Endocrine Disrupting Compounds</i>
EDS	<i>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy</i>
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
Log K _{ow}	Coeficiente de Partição Octanol-água
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>

1 Introdução

O crescimento urbano acelerado aliado à falta de ações de saneamento básico, o desenvolvimento industrial e seus despejos complexos, bem como o aumento das atividades agrícolas que fazem uso de fertilizantes, vêm deteriorando a qualidade da água de mananciais. Isso se deve, principalmente, ao fato de que os ecossistemas aquáticos são sistemas abertos e apresentam vulnerabilidade frente a agressões exteriores.

Entre os poluentes com níveis preocupantes encontram-se compostos químicos sintéticos que estão sendo produzidos e consumidos em maior escala atualmente. Muitos desses compostos apresentam atividade estrogênica que pode interferir, por exemplo, na reprodução humana ou estão sendo estudados como prováveis causadores de diversos tipos de câncer. Produtos químicos com atividade estrogênica incluem inseticidas, cosméticos, aditivos de alimentos, antioxidantes, plastificantes e monômeros, desinfetantes, protetores solares e retardadores de fogo. Vale ressaltar que compostos sintéticos são, em muitos casos, recalcitrantes, ou seja, não são biodegradáveis ou possuem taxa lenta de biodegradação.

Além disso, as atividades humanas vêm alterando significativamente o ciclo natural do nitrogênio. O crescimento populacional propicia tanto uma maior queima de combustíveis fósseis quanto um maior uso de fertilizantes com a finalidade de garantir a obtenção de alimentos e energia condizentes com esse crescimento. Assim, observa-se um aumento na taxa de fixação de nitrogênio que poderá acarretar diminuição do oxigênio dissolvido e conseqüente prejuízo à vida aquática.

Compostos nitrogenados também são causadores de moléstias em humanos. O nitrato, ao ser transformado em nitrito dentro do estômago de crianças é responsável pela metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul, uma vez que o nitrito causa a conversão de hemoglobina em metahemoglobina que não é capaz de transportar oxigênio para os tecidos celulares. Tanto o nitrato como o nitrito têm sido citados em estudos como potenciais causadores de mutações no DNA e causadores de câncer gástrico.

Os tratamentos convencionais, tais como coagulação, floculação, decantação, filtração rápida em leito de areia ou desinfecção com cloro apresentam eficiência limitada na remoção desses poluentes. Justifica-se assim a necessidade do estudo de tecnologias alternativas que combinem baixo custo e eficiência no tratamento de águas e efluentes industriais e domésticos. Tais técnicas devem propiciar adequada remoção de poluentes tais como íons catiônicos e aniônicos, óleos e orgânicos, que têm efeitos prejudiciais ao ecossistema devido ao seu caráter, em muitos casos, cumulativo e tóxico.

Técnicas de sorção são consideradas oportunas nos tratamentos de águas devido a diversos fatores como: facilidade de operação e simplicidade do processo, capacidade de eliminar ou reduzir diferentes tipos de poluentes simultaneamente, tempo de residência relativamente curto, alto grau de purificação atingido, entre outros. Soma-se a esses fatores o custo relativamente baixo que pode ser alcançado, como no caso da zeólita, mineral em abundância natural que atribui vantagens econômicas ao seu uso.

Assim, zeólitas apresentam-se como sorventes potencialmente atrativos com aplicabilidade na remoção de contaminantes em efluentes industriais bem como no tratamento de água. São aluminossilicatos hidratados, cristalinos, com área superficial

interna elevada na forma de microporos de geometria fixa. Materiais zeolíticos aliam sorção e troca iônica como mecanismos de retirada de poluentes em solução. São sólidos capazes de imobilizar seletivamente moléculas cujo tamanho permita sua entrada nos canais da zeólita. A possibilidade de troca catiônica, atribuída a sua carga negativa balanceada por cargas positivas de cátions permutáveis, permite, por exemplo, a eliminação de metais pesados.

A carga estrutural permanentemente negativa somada ao caráter hidrofílico das zeólitas torna pequena ou nula a afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. Modificações químicas podem ser a solução para melhoramentos na capacidade de sorção dessas classes de poluentes.

Este trabalho tem como objetivo modificar a superfície de uma zeólita comercial (Watercel-Zn) pelo processo de adsorção de surfactantes catiônicos e testar as propriedades de sorção das zeólitas modificadas e não modificadas quanto à remoção de três diferentes poluentes: cátion amônio, ânion nitrato e composto orgânico 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, conhecido como bisfenol A. As modificações propostas são: com quitosana e com brometo hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br).

Utilizando-se concentrações apropriadas do agente modificador das propriedades superficiais da zeólita, pretende-se obter uma bicamada completa do surfactante na superfície. Quando a bicamada ocorre, a carga estrutural da zeólita passa de negativa para positiva bem como o teor de carbono orgânico total aumenta tornando o sorvente mais organofílico. Além disso, uma vez que as moléculas do surfactante possuem tamanho elevado, os sítios de troca catiônica nos poros são mantidos. Assim, pretende-se obter um material versátil para atuar na sorção das três principais classes de poluentes das águas: ânions, cátions e compostos orgânicos apolares, simultaneamente, melhorando a relação custo-efetividade do produto.

2 Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão apresentados fundamentos teóricos julgados relevantes para o entendimento e para o desenvolvimento deste trabalho. Também, será apresentada uma breve revisão de artigos relacionados a este estudo.

2.1 Poluição dos Recursos Hídricos

Água é essencial para a sobrevivência dos organismos vivos, constituindo em uma interface de troca constante entre a biota e o meio, sendo esses fluxos materiais fundamentais para o equilíbrio do meio ambiente. Os ecossistemas aquáticos são sistemas abertos, sendo, portanto, bastante vulneráveis a agressões exteriores (Andrade, 2004).

Entre as principais causas da poluição aquática pode-se citar o alto grau de urbanização aliado à falta de ações de saneamento básico, o desenvolvimento da indústria e seus despejos complexos, com os mais variados poluentes orgânicos, inorgânicos e metais pesados e o aumento da produção agrícola que exige uma maior carga de fertilizantes inorgânicos e agrotóxicos diversos, os quais são transportados pelas águas, através do escoamento superficial, chegando aos corpos hídricos (Zanella, 2012).

É importante ressaltar que todos os sistemas aquáticos são capazes de absorver certa quantidade de poluição sem que isso lhes cause prejuízos. É essa habilidade do ecossistema que constitui a capacidade de autodepuração de um sistema aquático natural. Só depois de ultrapassados os limites de autodepuração é que a água começa a apresentar sinais de poluição, começando a vida animal e vegetal a ser afetadas. Consideram-se três tipos gerais de poluição das águas: poluição orgânica, poluição microbiana e poluição inorgânica (Boavida, 2001).

A Legislação Brasileira em vigor pela lei N°6.938 de 31 de Agosto de 1981 (Política Nacional do Meio Ambiente) define poluição hídrica como sendo — “qualquer alteração nas características físicas, químicas e/ou biológicas das águas que possa constituir prejuízo à saúde, à segurança e ao bem estar da população e, ainda possa comprometer a fauna ictiológica e a utilização das águas para fins comerciais, industriais, recreativos e de geração de energia”. Dessa forma, entende-se por poluição hídrica alterações nas características das águas que impeçam ou prejudiquem o seu uso.

Além de sua qualidade e disponibilidade ser importante para manter as atividades e diversidades biológicas do planeta, a água é um recurso natural que influencia de forma decisiva em qualquer atividade econômica e social (Galvan et al., 2006). Sabe-se que, atualmente, o mundo enfrenta uma crise de água devido à falta de água potável. Mostra-se, então, evidente a importância do estudo de tecnologias que propiciem adequada remoção de poluentes tais como íons catiônicos e aniônicos, óleos e orgânicos, que têm efeitos prejudiciais ao ecossistema devido ao seu caráter, em muitos casos, cumulativo e tóxico (Wang e Peng, 2010).

2.1.1 Poluentes Emergentes como Disruptores Endócrinos: Bisfenol A

Os chamados poluentes emergentes são compostos químicos sintéticos ou naturais que estão causando preocupações para os seres humanos de um modo geral. Silva e Collins (2011) definem poluentes orgânicos emergentes ou simplesmente contaminantes emergentes como qualquer composto químico que ainda não possui legislação

regulatória correspondente, mas que apresenta risco potencial à saúde. Esses compostos são encontrados na água em concentrações de $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$, justificando serem também denominados micropoluentes. Estudos mostram que, normalmente, os poluentes emergentes apresentam baixa toxicidade aguda, entretanto é preocupante sua capacidade de provocar toxicidade crônica com efeitos na reprodução, fisiologia e crescimento dos seres vivos.

De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América, EPA (Environmental Protection Agency), os desreguladores endócrinos (EDCs) são definidos como “agentes exógenos que interferem na produção, na liberação, no transporte, no metabolismo, na ação, na ligação ou na eliminação dos hormônios naturais do corpo responsáveis pela manutenção e regulação de processos de desenvolvimento”. Entre os produtos químicos com atividade estrogênica podem ser citados inseticidas, antioxidantes, plastificantes e monômeros, desinfetantes, protetores solares e retardadores de fogo (Markey et al., 2003).

Acredita-se que os efeitos endócrinos e reprodutivos gerados por esses produtos químicos ocorrem devido à sua capacidade de: (1) imitar os efeitos de hormônios endógenos, (2) antagonizar os efeitos de hormônios endógenos, (3) interromper a síntese e o metabolismo dos hormônios endógenos, (4) interromper a síntese e o metabolismo de receptores hormonais. A descoberta de atividade semelhante à hormonal desses produtos químicos ocorreu muito depois de serem liberados no meio ambiente (Sonnenschein e Soto, 1998).

Experimentos realizados com ratos revelam alterações significativas em alguns genes causadas pela ingestão de disruptores endócrinos. Estresse oxidativo testicular parece ser uma característica comum da infertilidade masculina e a exposição a agentes tóxicos têm sido correlacionada com um aumento do estresse oxidativo nos testículos, afetando claramente a reprodução. Observaram-se, também, alterações genéticas associadas à oncogênese, que é o processo de origem e desenvolvimento de uma neoplasia (López-Casas et al., 2012).

Bisfenol A é o nome comum para o 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano cuja estrutura é apresentada na Figura 1. Suas propriedades importantes incluem pouca solubilidade em água ($120 - 300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), baixa volatilidade, caráter relativamente hidrofílico em função dos dois grupos hidroxila (o coeficiente de partição octanol-água, $\log K_{ow}$, é de 3,4).

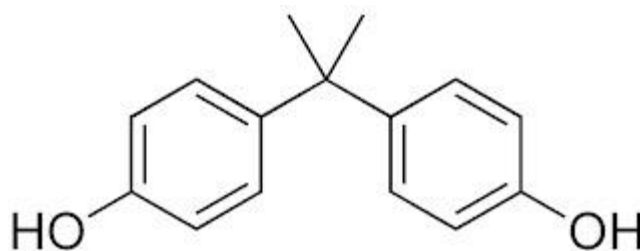


Figura 1: Estrutura Molecular do Bisfenol A

O bisfenol A foi primeiramente relatado por Dianin em 1891. Em seguida, foi sintetizado por Zincke, em 1905, a partir de fenol e acetona. Sendo um importante produto químico industrial, o bisfenol A é usado principalmente como um intermediário na produção de policarbonato e em resinas epóxi. Está amplamente presente em produtos com diferentes utilidades na vida diária, incluindo CDs e DVDs, equipamentos eletrônicos, automóveis, vidros de construção, equipamentos desportivos de segurança, dispositivos médicos (por exemplo, selantes dentários), talheres, garrafas reutilizáveis (por exemplo, mamadeiras) e recipientes de armazenamento de alimentos. A fim de proteger os alimentos e bebidas do contato direto com os metais, resinas epóxi são também utilizadas no revestimento interno de latas de alimentos e de bebidas (Huang et al., 2012).

Estudos têm demonstrado que o BPA pode ser lixiviado a partir de produtos em contato com alimentos e bebidas e, como resultado, a ingestão de BPA é presumida. Como esse composto é encontrado em um grande número de produtos que entram em contato diariamente com a população, não é surpreendente que tenha sido detectada na maioria dos indivíduos examinados (Calafat et al., 2008). O BPA é um disruptor endócrino conhecido e, embora inicialmente considerado como um fraco estrogênio ambiental, Rubin (2011) demonstrou que o BPA pode ser semelhante em potência ao estradiol, estimulando algumas respostas celulares. Existem vários relatos dos efeitos adversos do BPA e possíveis mecanismos de ação do BPA são discutidos. Embora muitas questões necessitem maior investigação e estudos para serem completamente compreendidas, está se tornando cada vez mais evidente que a exposição ao BPA é onipresente e que os efeitos deste disruptor endócrino são complexos e abrangentes.

Doses relevantes de bisfenol A têm mostrado relação com alterações da glândula mamária na puberdade, com o aumento da próstata, com modificações na morfologia e funcionalidade do sistema reprodutivo feminino, também existem estudos que consideram efeitos do BFA sobre o cérebro, genoma e comportamento (Wolstenholme et al., 2011). Estudos indicaram a presença de BPA no plasma sanguíneo, na urina humana, no líquido amniótico, em fluidos placentários, bem como no sangue do cordão umbilical (Vandenberg et al., 2007).

2.1.2 *Potencial Poluente de Compostos Nitrogenados: Nitrato e Íon Amônio*

Nitrogênio é um elemento requerido por todas as formas vivas. Está presente na constituição de aminoácidos e, portanto, é essencial à síntese e à manutenção de proteínas. O Nitrogênio também é constituinte fundamental do DNA (Erisman et al., 2007).

Há um consenso geral entre os diversos estudos afirmando que as atividades humanas vêm alterando significativamente o ciclo natural do nitrogênio. O crescimento populacional propicia tanto uma maior queima de combustíveis fósseis quanto um maior uso de fertilizantes com a finalidade de garantir a obtenção de alimentos e energia condizentes com esse crescimento (Galloway, 1998). Além disso, alta densidade populacional aliada à carência de um sistema de coleta e de tratamento de esgotos adequados possibilita que sistemas sépticos introduzam grandes quantidades de poluentes como o nitrogênio, geralmente na forma de amônio e N-orgânico, e o fosfato. (Macquarrie et al., 2001).

De acordo com Teixeira (2006), quantidades demasiadas de nitrogênio em meios aquáticos aumentam o crescimento de alguns organismos de modo que a qualidade de água é afetada pela diminuição de oxigênio dissolvido, caracterizando um processo de eutrofização.

Em um corpo d'água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer informações sobre o estágio de poluição. Assim, uma poluição recente, caracteriza-se, em geral, pela predominância de nitrogênio nas formas orgânica e amoniacal. Em uma poluição remota, quando em condições aeróbias, o nitrogênio amoniacal passa às formas de nitrito e de nitrato, menos tóxicas (Baumgarten, 2001).

O nitrogênio amoniacal poderá estar presente em meio aquoso tanto na forma não ionizada, a amônia (NH_3), quanto na forma de íon amônio (NH_4^+). O equilíbrio entre as duas espécies é dependente de variáveis como pH, temperatura e salinidade do meio.

O nitrato é apontado como um contaminante crítico na água potável. A preocupação em torno desse poluente justifica-se por ele causar efeitos adversos à saúde humana. O nitrato, ao ser transformado em nitrito dentro do estômago de crianças, é responsável pela metahemoglobinemia ou síndrome do bebê azul, visto que o nitrito causa a conversão de hemoglobina em metahemoglobina que não é capaz de transportar oxigênio para os tecidos celulares. Tanto o nitrato como o nitrito têm sido citados em estudos como potenciais causadores de mutações no DNA, sendo desse modo comprovada sua capacidade de originar, por exemplo, câncer gástrico causado por nitrosamidas e nitrosaminas advindas da redução do nitrato (Galvez et al., 2003).

O nitrato é a forma oxidada mais estável do nitrogênio em solução aquosa, sendo um importante nutriente dissolvido para os produtores primários. É formado por via bacteriana a partir do nitrogênio orgânico, o qual, através da decomposição da matéria orgânica, transforma-se em nitrogênio amoniacal. Portanto, a produção do nitrato resulta da oxidação bacteriana do íon amônio, tendo o nitrito como intermediário. A velocidade de formação de nitrato é, em geral, menor que a assimilação pelos produtores primários, resultando em baixas concentrações de nitrato no meio (Teixeira, 2006).

Compostos nitrogenados, incluindo íon amônio, nitrito e nitrato, estão frequentemente presentes na água potável e em águas residuais provenientes da agricultura, indústria ou rede doméstica (Öztürk e Bektas, 2004).

A Legislação Ambiental Brasileira, sob responsabilidade do CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente), estipula para o lançamento de efluentes em ambientes aquáticos o limite máximo de 20 mg/L de nitrogênio amoniacal de acordo com a Resolução de número 430 do ano de 2011, sendo esta ainda, a única forma de nitrogênio controlada em efluentes tendo em vista a legislação federal. Sendo assim, a remoção desse poluente a partir de efluentes industriais é um passo imprescindível no tratamento.

2.2 Alguns Tratamentos Propostos para Águas Residuais

Processos convencionais de tratamento de efluentes como coagulação/sedimentação, floculação/flotação, filtração ou desinfecção por cloração, normalmente aplicados para obter a potabilidade da água, são eficientes na remoção de sólidos suspensos e na remoção de microrganismos patogênicos, contudo não são eficientes na remoção de

poluentes emergentes como o bisfenol A, tampouco na remoção de íon amônio ou nitrato. Estudos mostram que a cloração de disruptores endócrinos, como o bisfenol A, pode conduzir a diversos subprodutos organoclorados que podem ser cancerígenos e mutagênicos (Gallard et al., 2004).

Métodos biológicos são capazes de eliminar compostos nitrogenados. A desnitrificação biológica é a redução do nitrato a gás nitrogênio, através de uma sequência de reações enzimáticas em que cada passo é catalisado por um sistema de enzimas (Ovez et al., 2006). Contudo, esse processo possui algumas desvantagens como o fato de ser um método demorado e de controle trabalhoso. Além de produzir resíduos orgânicos, requer manutenção intensiva e fornecimento constante de substrato orgânico. É essencial lembrar que altas concentrações de poluentes, como o nitrato, podem ser nocivas às bactérias. Sob o ponto de vista dos disruptores endócrinos, segundo Mastrup *et al.* (2001) menos de 10% dos hormônios sexuais naturais e sintéticos são removidos por biodegradação, permanecendo em sua maioria na solução do efluente tratado, mesmo que parte desses hormônios sejam adsorvidos no lodo.

A redução química tem sido estudada por pesquisadores por apresentar vantagens de reduzir parcialmente ou completamente nitrato em soluções aquosas. No entanto, essa tecnologia carrega limitações inconvenientes ao adicionar metais pesados no processo, impactando o ambiente. Além disso, conforme Biswas e Bose (2005) o efluente obtido após tratamento continha quantidades substanciais de amônia, subproduto indesejável da redução de nitrato.

A osmose inversa é uma técnica eficaz na remoção tanto dos compostos nitrogenados quanto do bisfenol A. Entretanto é uma técnica não seletiva, requer constantes trocas do material utilizado na filtração e produzem correntes aquosas concentradas nos poluentes que merecem atenção em termos de disposição final (Shrimali e Singh, 2001). Bolong *et al.* (2009) mostraram que a osmose inversa fornece remoção quase completa dos disruptores endócrinos, porém exige alto consumo energético a fim de vencer a pressão transmembrana, restringindo assim o seu uso.

Processos oxidativos avançados também foram estudados para a remoção de disruptores endócrinos, contudo é preocupante a formação de subprodutos desconhecidos. É difícil prever com exatidão as estruturas dos produtos finais formados, não se assegurando que esses produtos não tenham atividade estrogênica ou sejam tóxicos (Bolong *et al.*, 2009).

2.3 Zeólitas Visando o Tratamento de Efluentes Líquidos

2.3.1 Propriedades e Características

Zeólitas naturais foram descobertas por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Fredrick Cronsted, em 1756. Cronsted batizou o mineral novo como zeólita, por perceber que ao aquecê-la havia a liberação de água. A origem da palavra vem de duas raízes gregas: “zeo” que significa ferver e “lithos” que corresponde a pedra (Roque-Malherbe, 2001).

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados formando redes cristalinas tridimensionais, constituídas, em geral, por tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados uns aos outros por oxigênios compartilhados. Apresentam carga estrutural negativa resultante da substituição

isomórfica de cátions Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura cristalina, a qual é balanceada por cargas positivas de cátions permutáveis, tais como Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} . A Figura 2 ilustra as unidades estruturais básicas de uma zeólita. Assim, para cada átomo de Al existe um cátion para compensar a carga negativa e, estando fora da rede cristalina, é facilmente trocado por outros cátions em solução (Wang *et al.*, 2008).

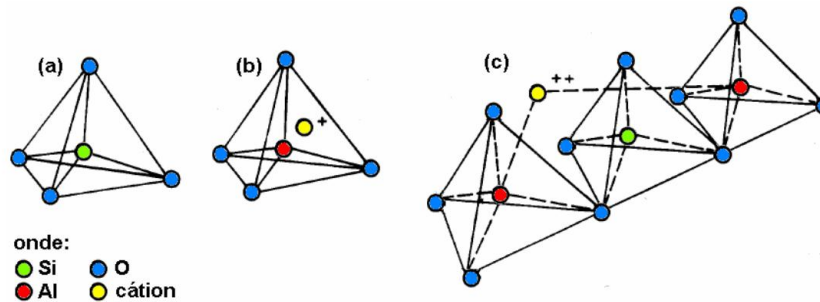
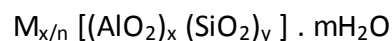


Figura 2. Unidades estruturais básicas das zeólitas. (a) Tetraedro com um átomo de Si (b) Tetraedro com átomo de Al substituindo o Si e ligado a um cátion monovalente para compensar a diferença de carga entre o Si e o Al. (c) Átomo divalente para balancear as cargas entre o Al e o Si numa cadeia múltipla de tetraedro. Fonte: Adaptada de Luz (1995).

Segundo a classificação de materiais pelo tamanho de poro da IUPAC, zeólitas são materiais microporosos; seus microporos variam de pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$) a supergrandes ($8 - 20 \text{ \AA}$), e isso depende do número de ligações T-O-T (T geralmente representando Si e Al) que formam o poro, ou simplificando, depende do número de oxigênios que formam as aberturas ou anéis dos poros (Schuchardt e Luna, 2001).

A fórmula química geral que representa a célula unitária da zeólita é (Braga e Morgon, 2007) :



Sendo:

M = cátions de valência n;

m = número de moléculas de água;

x + y = números de tetraedros por célula.

Segundo Luz (1995) zeólitas podem ser encontradas tanto na forma natural quanto na forma sintética. As naturais se originam a partir da precipitação de fluidos contidos nos poros, existentes em rochas sedimentares, por meio de ocorrências hidrotérmicas ou mesmo atividades vulcânicas. As condições de temperatura, pressão, atividade das espécies iônicas e pressão parcial do vapor de água são fatores determinantes na formação das diferentes espécies de zeólitas. Existem cerca de 40 espécies de zeólitas naturais conhecidas, no entanto, apenas algumas espécies são amplamente utilizadas. Dentre essas se incluem: mordenita, clinoptilolita, heulandita, phillipsita, erionita e

chabazita. Depósitos desse mineral ocorrem em abundância no mundo, atribuindo vantagens econômicas a sua utilização (Féris, 2001).

As zeólitas vêm recebendo atenção em estudos que visam sua aplicação na remoção de contaminantes em efluentes industriais bem como no tratamento de água. São sólidos capazes de imobilizar em sua superfície determinados componentes de uma fase fluida, devido a sua significativa área superficial interna na forma de microporos de geometria fixa que proporcionam a adsorção seletiva de moléculas cujo tamanho permita sua entrada nos canais da zeólita. Na Figura 3 é apresentado esse mecanismo de separação, em (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita e em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros. Além disso, conforme Babel e Kurniawan (2003), zeólitas naturais despertaram, durante 1970, grande interesse entre os cientistas devido a sua capacidade de troca iônica para remover de forma altamente seletiva determinados cátions, possibilitando a eliminação de metais pesados indesejados como o estrôncio e o cério. Pode-se afirmar que entre as principais aplicações de materiais zeolíticos estão o uso como peneiras moleculares, trocadores iônicos e catalisadores.

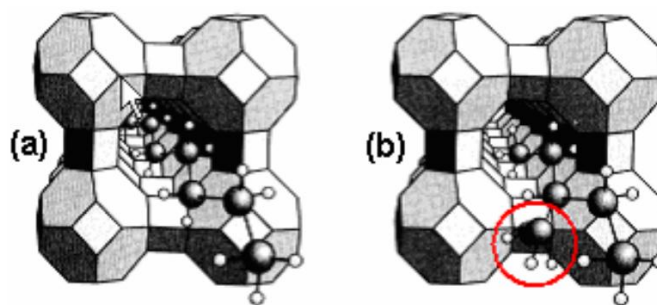


Figura 3. Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, em (b) o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros. Fonte: Adaptado de Schuchardt e Luna (2001).

Zeólitas são também conhecidas pela sua habilidade em remover preferencialmente íons amônio a partir de águas residuais. Ao contrário de resinas sintéticas de troca iônica, zeólitas possuem seletividade maior a íons amônio se comparada à seletividade para Ca^{2+} e Mg^{2+} , mesmo quando os últimos estão em maior quantidade (Jung et al., 2004). Apesar da eficiência dos sistemas biológicos na remoção de íon amônio, esses exigem volumes de reatores ou áreas de tratamento grandes e, portanto, custos de capital elevados devido à lentidão do processo de conversão biológica de amônio em nutrientes. Ressalta então, através de numerosos estudos, o uso de zeólitas para essa finalidade (Karapinar, 2009).

Além da carga negativa que apresentam, as zeólitas são hidrofílicas, e, portanto, têm pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e composto orgânicos hidrofóbicos (Fungaro e Borrelly, 2012). Pesquisas mostraram que as propriedades químicas superficiais das zeólitas podem ser modificadas pelo processo de adsorção de surfactantes catiônicos, uma vez que elas possuem carga negativa permanente em sua estrutura cristalina fato que possibilita a sua modificação (Xie et al., 2013).

Assim, fica evidente o potencial de utilizar zeólitas para a remoção de poluentes e purificação das águas. Esse fato advém, como já citado, da sua capacidade de troca iônica somada a sua capacidade de adsorção. São frequentemente usadas em tratamentos terciários, principalmente visando à remoção de metais pesados que são considerados tóxicos e biocumulativos, além de enfrentarem crescente exigência por parte da sociedade e de órgãos públicos no sentido de diminuir esta contaminação a níveis toleráveis pelos organismos vivos (Dal Bosco et al., 2004). Pergher et al. (2005) enfatizam a vantagem econômica de zeólitas naturais frente ao uso de resinas de troca iônica na remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais.

2.3.2 Sorção

Sorção é uma expressão genérica que compreende tanto fenômenos de adsorção quanto fenômenos de absorção. A diferença fundamental entre os dois termos consiste em no primeiro, adsorção, ocorrer a concentração de soluto em uma superfície ou interface, enquanto no segundo termo, absorção, ocorre a interpenetração de um soluto na outra fase (Perry et al., 1984). Em alguns casos, a adsorção e absorção ocorrem simultaneamente ou não podem ser distinguidas, justificando a aplicabilidade do termo sorção (Dabrowski, 2001). Esse processo pode ocorrer entre as interfaces líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou sólido-líquido. O sorvato é a espécie química no estado sorvido, enquanto que a espécie química a ser sorvida é chamada de soluto. O material sobre o qual a sorção ocorre é chamado de sorvente (Féris, 2001).

Na Figura 4 está a representação esquemática das forças intermoleculares em um sólido sorvente. A adsorção pode ser definida como a interação entre as moléculas de soluto com a superfície de um sólido em resultado à existência de forças atrativas não compensadas na superfície, conforme esquematizado na Figura 4. Quando não há alteração química das moléculas e as energias envolvidas são pequenas ocorre a chamada adsorção física. Nessa situação a molécula pode mover-se livre pela estrutura do material adsorvente, uma vez que não está ligada a um sítio ativo específico. Já a adsorção química envolve formação de ligações químicas e as energias de sorção exigidas são altas, na ordem de calores de reação (Youssef et al., 2004). Pode-se assim inferir que a sorção física é adequada para operações contínuas em estágios de sorção/dessorção.

Na adsorção física pode ocorrer a formação de camadas múltiplas e a força de adsorção diminui à medida que se aumenta o número de camadas. Por outro lado, na adsorção química geralmente são observadas monocamadas, fenômeno explicado pela especificidade desse processo, visto que a adsorção ocorre em certos centros ativos do sorvente (Gorelov et al., 1994). Conclui-se, por fim, que a sorção pode ocorrer devido à presença de forças hidrofóbicas, atração elétrica entre soluto e sorvente, forças de Van der Waals ou até mesmo pela ocorrência de uma reação química (Féris, 2001).

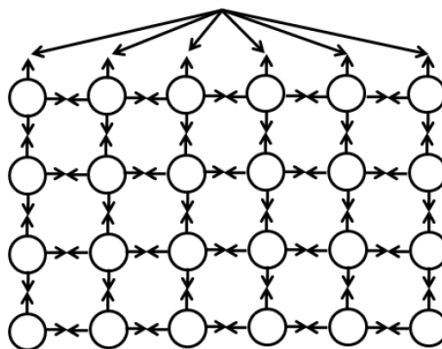


Figura 4. Representação Esquemática das Forças Intermoleculares em um Sólido Sorvente
Fonte: Adaptada de Ramalho (1983).

Técnicas de sorção são consideradas oportunas nos tratamentos de águas em consequência da sua facilidade de operação, simplicidade no processo e custos relativamente baixos. Além disso, estes processos podem eliminar ou reduzir os diferentes tipos de poluentes orgânicos e inorgânicos de correntes líquidas, e, portanto, têm uma vasta aplicação no controle da poluição das águas. Devido ao alto grau de purificação atingido esse processo é utilizado no final de uma sequência de tratamentos, mesmo quando a composição da corrente a ser tratada não é completamente compreendida por se tratar de um método inespecífico (Zanella, 2012; Féris, 2001; Bhatnagar et al., 2011).

Observam-se outras vantagens do procedimento de sorção em tratamentos de águas quando comparado a outros métodos tradicionais como menor tempo de residência, diminuição da geração de lodo, possibilidade de implementação em unidades de tratamento mais compactas, remoção simultânea de diversos contaminantes, desnecessidade de adição de produtos químicos e não há geração considerável de novos resíduos químicos. A zeólita saturada, por exemplo, pode em muitos casos ser recuperada como fertilizante em atividades agrícolas ou ainda pode sofrer regeneração biológica.

O uso de materiais sorventes vem crescendo em processos de separação. Busca-se uma favorável relação entre o custo e a eficiência do processo. Sorventes de baixo custo são aqueles que requerem pouco processamento, são abundantes na natureza ou ainda aqueles que consistem em subprodutos industriais, considerando também que um aumento considerável na capacidade de sorção pode compensar o custo de processamento adicional. O material pode ser usado uma única vez ou pode ser regenerado, sendo a regeneração a prática mais comum e normalmente atraente em termos financeiros (Féris, 2001).

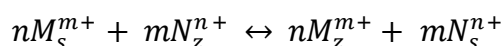
Uma série de fatores pode influenciar a sorção e, conseqüentemente, a eficiência do processo. Sólidos sorventes com área superficial elevada apresentam maior capacidade de sorção, visto que esse mecanismo ocorre principalmente na superfície. O tamanho de partícula também exerce influência, pois se observa maior dificuldade de difusão no interior dos poros em se tratando de partículas maiores de sorvente. A estrutura dos poros do material sorvente determina que somente poros superiores ao tamanho do sorvato serão efetivos. A química de superfície, presença de grupos funcionais, exerce influência no processo por forças eletrostáticas e não eletrostáticas que definem a interação sorvente-sorvato. As características químicas da solução e a temperatura em que ocorre a sorção também são pertinentes. O pH, por exemplo, pode influenciar na

ionização do soluto e na carga superficial do sorvente. Robinson et al. (2002) afirmam que uma maior temperatura pode causar maior mobilidade do soluto e maior difusão nos poros do sorvente. No entanto, uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção (Zanella, 2012; Féris, 2001).

2.3.3 Troca Iônica

A troca iônica é uma das propriedades mais importantes das zeólitas. Essa característica permite a realização de modificações para alterar suas propriedades superficiais (aumentar a afinidade por compostos orgânicos, por exemplo) e é extremamente útil em processos industriais, na agricultura bem como em usos ambientais. A quantidade de cátions trocáveis por um sólido depende de suas características químicas e estruturais e é conhecida como capacidade de troca catiônica (CTC), comumente medida em miliequivalentes por grama (meq/g).

O processo de troca iônica pode ser representado pela equação química:



onde m e n são as valências dos cátions trocáveis M e N e os índices s e z indicam solução e zeólita, respectivamente.

Na zeólita a troca catiônica ocorre em função das cargas negativas originadas da substituição de Si^{4+} por Al^{3+} nos tetraedros estruturais. Assim sendo, quanto maior a substituição por Al^{3+} , maior seria a necessidade de manter a neutralidade elétrica, levando conseqüentemente, a um aumento da CTC. Conforme essa observação, uma menor relação Si/Al equivale a uma maior CTC. Pesquisadores mostram que, na prática, o comportamento de troca iônica da zeólita depende dos seguintes fatores: tamanho do íon e configuração/dimensão dos canais, que determinam se um cátion pode ou não entrar numa estrutura particular, densidade de carga da estrutura aniônica, carga iônica (valência) e concentração da solução eletrolítica externa (Shinzato, 2007).

Muitos autores preferem converter a zeólita natural para a forma homoiônica (ou próxima a essa condição) para melhorar sua capacidade de troca iônica. Nesse caso, o mineral é tratado com uma solução salina (por exemplo, NaCl), com a finalidade de substituir seus íons trocáveis pelo cátion da solução. O pré-tratamento com NaCl aumenta a capacidade de troca iônica, uma vez que o Na^+ é mais facilmente removido dos canais da zeólita que outros cátions, como Ca^{2+} , e promove, ainda, a remoção de impurezas de possíveis poros entupidos (Shinzato, 2007).

Ao contrário da maioria dos trocadores iônicos não-cristalinos, como resinas orgânicas e géis inorgânicos, a estrutura da zeólita cristalina impõe sua seletividade entre os íons competidores. A clinoptilolita, por exemplo, possui uma CTC relativamente baixa (aproximadamente 2,25 meq/g), mas apresenta seletividade por cátions de raio iônico grande ($Cs > Rb > K > NH_4 > Ba > Sr > Na > Ca > Fe > Al > Mg > Li$). Pode-se explicar esse fato pela energia de hidratação que mantém átomos com menor raio iônico mais fortemente retidos na solução (Shinzato, 2007).

Segundo Eisenman (1962) a capacidade de uma superfície contendo cargas fixas em atrair íons de metais alcalinos pode ser explicada pelas energias de hidratação iônica e de ligação eletrostática. Segundo o autor, resinas de troca iônica não-cristalinas apresentam preferência por cátions de maior valência. No caso das zeólitas, a preferência por um metal ou outro dependeria não somente de sua valência como também da energia livre de hidratação. Metais com elevada energia de hidratação tenderiam a permanecer em solução.

Wang et al. (2008) mostraram que a razão molar Si/Al das zeólitas determina a seletividade para o NH_4^+ . Zeólitas com elevada razão Si/Al resultam em baixo campo aniônico que demonstram boa seletividade para cátion de carga mais baixa. Como um cátion monovalente, o NH_4^+ prefere zeólitas com teor de sílica elevado (alta razão Si/Al).

Dal Bosco et al. (2004) afirmam que a seletividade de zeólitas naturais pode ser avaliada em função do teor de alumínio em sua estrutura. Para zeólitas com baixa relação Si/Al, como a escolécita, tem-se uma carga estrutural relativamente elevada e, por consequência, uma preferência por cátions de maior valência e por cátions pequenos ou altamente carregados. Este comportamento está relacionado à menor distância média entre sítios adjacentes aniônicos (AlO_2) na estrutura zeolítica, o que diminui a dificuldade de um cátion divalente em satisfazer os campos de dois sítios aniônicos adjacentes. A avaliação da energia de hidratação dos cátions também é importante, pois as dimensões dos poros da escolécita são inferiores aos diâmetros dos cátions hidratados. Portanto, os cátions em solução aquosa devem perder parte de sua água de hidratação para possibilitar sua entrada na estrutura da zeólita e, conseqüentemente, o acesso aos sítios de troca, o que acaba favorecendo os cátions com menor energia de hidratação.

2.3.4 Modificação das Propriedades Superficiais das Zeólitas

Uma vez que as zeólitas apresentam carga estrutural negativa e são hidrofílicas, apresentam pouca ou nenhuma afinidade por espécies aniônicas e compostos orgânicos hidrofóbicos. Sobretudo, essa permanente carga estrutural negativa que apresentam torna possível sua modificação por surfactantes catiônicos. Dessa maneira, a química de superfície é modificada, capacitando a zeólita a remover simultaneamente diversos tipos de poluentes da água, incluindo ânions inorgânicos e compostos orgânicos hidrofóbicos, o que a torna um adsorvente versátil para aplicações em tratamentos de água (Fungaro e Borrely, 2012).

Os surfactantes catiônicos mais usados para modificar as zeólitas são as aminas quaternárias de cadeia alquílica longa, principalmente o brometo hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br) devido a sua disponibilidade e baixo custo. Esses compostos possuem carga permanente positiva de nitrogênios pentavalentes e alto grau de hidrofobicidade. O processo de adsorção do surfactante sobre a superfície da zeólita é governado principalmente por mecanismos de troca catiônica e interações hidrofóbicas (Fungaro e Borrely, 2012).

A concentração inicial de surfactante utilizada afeta a quantidade de surfactante sorvido na zeólita. Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica (CMC), as moléculas de surfactante existem como monômeros em solução aquosa. Por outro lado, quando a concentração é maior que a CMC as moléculas de surfactante se associam para formar micelas em solução, além dos monômeros. Quando a zeólita é misturada com a solução do surfactante catiônico em concentrações menores que a micelar crítica, as

moléculas dos surfactantes formam uma monocamada na superfície externa da zeólita carregada negativamente via troca iônica. Já em casos cuja concentração micelar crítica é excedida, forma-se uma bicamada, via interação hidrofóbica entre as caudas do surfactante, devido às forças coercivas fracas de Van der Waals (Guan et al.,2010).

No caso de ocorrer a formação de uma bicamada completa, a carga superficial da zeólita passa de negativa para positiva. Soma-se a isso o fato de a bicamada do surfactante aumentar o conteúdo de carbono orgânico total da zeólita, tornando-se um meio similar a um solvente onde compostos orgânicos tendem a se dissolver. Devido a essa fração orgânica criada sobre a superfície da zeólita, há uma mudança na propriedade do material de altamente hidrofílico para organofílico (Fungaro e Borrelly, 2012).

Visto que as moléculas dos surfactantes catiônicos são maiores que o tamanho dos poros das zeólitas, modificações desse tipo somente ocorrem na superfície externa da zeólita. Assim, é mantida a capacidade de retenção de cátions na estrutura porosa da zeólita. Dessa maneira, a zeólita modificada por surfactantes poderá remover simultaneamente, conforme esquema apresentado na Figura 5, as principais classes de poluentes em águas: ânions, cátions e moléculas orgânicas apolares, melhorando a relação custo-efetividade do produto (Xie et al., 2013).

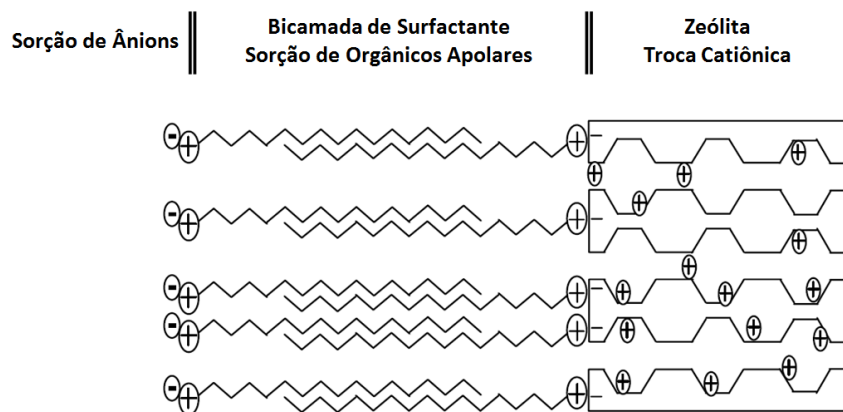


Figura 5. Representação da retenção de ânions, orgânicos apolares e cátions em zeólitas modificadas por surfactantes formando bicamada completa.

Fonte: Adaptado de Gutiérrez.

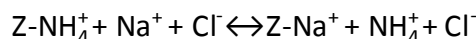
Vários estudos têm sido realizados sobre a modificação da superfície de zeólitas. Zhan et al. (2010) mostraram o potencial de zeólitas modificadas com bicamada de brometo de n-cetilpiridínio como adsorventes de ácidos húmicos em solução. Em pesquisa feita por Chao et al. (2012), zeólitas Na-Y foram modificadas superficialmente por n-octadeciltriclorosilano e estudadas quanto à sorção de compostos orgânicos com diferentes solubilidades em água. A zeólita modificada apresentou caráter anfifílico, sendo hidrofóbica na superfície externa e hidrofílica no interior dos poros. Assim, verificou-se que compostos com alta solubilidade em água poderiam ser sorvidos pela zeólita desde que seu tamanho permitisse a entrada nos poros. Já compostos com baixa solubilidade seriam sorvidos pela superfície externa. Assim, as zeólitas modificadas demonstraram ser um excelente adsorvente para compostos orgânicos com diferentes

valores de solubilidade em água. Xie et al. (2013) evidenciaram que zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão e sequencialmente modificadas com quitosana mantêm sua capacidade de retenção de íon amônio e paralelamente aumentam a retenção de fosfato e ácido húmico. Dong et al. (2010) atingiram alta capacidade de retenção para o bisfenol A utilizando zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão e modificadas com HDTMA-Br.

2.3.5 Capacidade de Regeneração das Zeólitas

A regeneração da zeólita utilizada na remoção de metais tem como objetivo reativar o mineral e ainda recuperar os metais presos em sua estrutura, em caso de interesse econômico. Uma vez que os sítios de troca das zeólitas possuem grande afinidade pelos íons monovalentes, a maioria dos tratamentos de regeneração utiliza soluções concentradas de NaCl (Shinzato, 2007).

Jung et al. (2004) explicam que, uma vez que a zeólita é saturada com íons amônio, a regeneração química é possível quando uma grande concentração de cloreto de sódio é adicionada à solução. Assim que a zeólita saturada é posta em solução desse sal, uma pequena quantidade de íon amônio é deslocada de acordo com a reação química:



onde Z= zeólita.

Os referidos autores afirmam que o deslocamento da reação para o lado dos produtos, a fim de favorecer a dessorção do íon amônio, pode ser feito de duas maneiras: adicionando-se maior quantidade de Na⁺ (regeneração química) ou ainda retirando-se NH₄⁺ em solução por nitrificação (processo conhecido como regeneração biológica).

Uma alternativa interessante à zeólita saturada é o co-processamento, solução bastante citada pelas principais agências ambientais do mundo, e um exemplo dentro desse escopo é o co-processamento em cimenteiras, onde as zeólitas fazem parte do clínquer. É importante atentar que o uso desse material como ingrediente para a produção de cimento, por exemplo, exige um criterioso controle de composição e do teor das impurezas metálicas presentes, de forma a não alterar as propriedades do cimento (tornando-o fora de especificação) e nem conferir a ele características tóxicas durante o manuseio (Vaclavik, 2010).

Schick et al. (2011) realizaram um estudo sobre a remoção de nitrato da água por sorção em zeólitas do tipo clinoptilolita modificadas com HDTMA-Br, seguida de regeneração utilizando solução aquosa de NaBr. Os resultados obtidos mostraram que a zeólita modificada poderia ser facilmente e completamente regenerada, o que possibilita o seu uso em sistemas contínuos de remoção de nitrato. Os autores verificaram também, que a lixiviação de íons HDTMA⁺ ocorre e não pode ser evitada, porém a quantidade residual dessa espécie tensoativa com toxicidade pode ser diminuída abaixo do limite de concentração aceitável por filtração em coluna de carvão ativado. Por fim concluíram que o grande volume microporoso aliado a alta capacidade de sorção desse carvão ativado permitiria tempo de uso muito longo antes de precisar sofrer regeneração, viabilizando, desta forma, a técnica.

Segundo Taffarel (2010) é necessário um estudo mais detalhado envolvendo zeólitas modificadas por surfactantes catiônicos no que diz respeito à regeneração/ reciclagem da

zeólita saturada, o que tornaria maiores as perspectivas de seu uso em processos contínuos de tratamento de água.

3 Materiais e Métodos

O presente capítulo é destinado à apresentação da metodologia empregada na realização deste trabalho, descrevendo os materiais utilizados e apresentando o detalhamento dos procedimentos experimentais, bem como das técnicas de análise utilizadas. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

3.1 Material Sorvente

A zeólita natural utilizada neste trabalho é a Watercel-Zn cedida pela Indústria Celta Brasil Ltda. Segundo o fornecedor a principal fase mineralógica que a compõe é a clinoptilolita. Na Tabela 1 é possível verificar a composição química mássica estimada das zeólitas utilizadas e, na Tabela 2, algumas propriedades físicas do material que foram fornecidas pelo fabricante.

Tabela 1. Composição Mássica da Zeólita. Fonte: Celta Brasil Ltda.

	%
SiO ₂	63
TiO ₂	0,45
Al ₂ O ₃	11,57
Fe ₂ O ₃	1,87
FeO	0,81
MgO	0,92
CaO	5,78
Na ₂ O	2,39
K ₂ O	1,49
P ₂ O ₅	0,09
H ₂ O	3,44

Tabela 2. Características Físicas da Zeólita. Fonte: Celta Brasil Ltda.

Ponto de fusão	1300 °C
Densidade aparente	0,98 g. cm ⁻³
pH	7,6
Capacidade de troca catiônica (CTC)	1,57 meq/g
Granulometria	1,0- 3,0 mm

3.2 Soluções Sintéticas dos Diferentes Sorvatos

Foram preparadas soluções estoque de bisfenol A ($\geq 99\%$ da marca Aldrich) de 1 g.L^{-1} em álcool metílico (Próton Química 99,85%, PA- ACS) devido a sua baixa solubilidade em água, como indicado pelo alto valor de K_{OW} (CHOI et al., 2005). Esta solução estoque foi dissolvida em água destilada e deionizada na concentração de 100 mg.L^{-1} e, a partir desta, foram obtidas as demais soluções utilizadas nos experimentos, realizando as diluições necessárias.

Outro sorvato utilizado nos testes de sorção foi o ânion nitrato. Foram preparados 1000 mL de uma solução-mãe de 500 mg.L^{-1} de NO_3^- a partir de nitrato de sódio (NaNO_3) da Dinâmica® com 99 % de pureza (PA-ACS) após secagem em estufa por 24 horas a temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C}$. Para tanto, pesou-se $0,6854 \text{ g}$ de NaNO_3 seco e dissolveu-se com água destilada e deionizada. Após completa dissolução do sal, transferiu-se o conteúdo

quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, acrescentou-se 2 mL de triclorometano (para uma melhor conservação, conforme Standard Methods, 2000) e o volume foi completado com água destilada e deionizada.

A sorção do íon amônio nas zeólitas também foi testada. Para o preparo da solução sintética de NH_4^+ foi utilizado NH_4Cl com 99,5% de pureza da marca Vetec, após pesagem e secagem em estufa a 100 °C (Standard Methods, 2000). Foi preparada uma solução-mãe de 1000 ppm com água destilada e deionizada.

3.3 Modificação Química Superficial da Zeólita

Foram propostas duas modificações superficiais diferentes com surfactantes catiônicos para a zeólita utilizada neste trabalho. Na primeira utilizou-se quitosana ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_9$), proveniente de cascas de camarão, com baixa viscosidade. A segunda modificação foi realizada com brometo de hexadeciltrimetilamônio ou HDTMA-Br ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$), ambos adquiridos da Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

3.3.1 Modificação Superficial com Quitosana

Com a finalidade de modificar a zeólita, primeiramente preparou-se uma solução de quitosana (10 g/L) por dissolução de 2 g de quitosana em 200 mL de solução tampão de ácido acético (Vetec, P.A)/ acetato de sódio (Vetec, P.A) obtendo-se pH final 4,5 (Assumpção e Morita, 1968). A completa dissolução da quitosana foi obtida com agitação contínua a 200 rpm, por 5 h a temperatura de 45 °C em incubadora refrigerada com agitação orbital (modelo CT- 712 RN da Cientec). Uma fotografia deste equipamento é mostrada na Figura 6. Em sequência, para cada 5 g de zeólita adicionou-se 100 mL da solução de quitosana e a mistura foi agitada no mesmo agitador orbital por 24 h na temperatura de 50 °C, a agitação foi mantida em 200 rpm. Após esse processo, a mistura foi centrifugada e lavada quatro vezes com água destilada e deionizada. Finalmente, a zeólita foi seca em estufa a 105 °C por 24 h (Xie et al., 2013).



Figura 6. Incubadora refrigerada com agitação orbital utilizada durante a modificação da zeólita com quitosana e com HDTMA-Br.

3.3.2 Modificação Superficial com HDTMA-Br

A metodologia experimental foi estabelecida após leitura de alguns artigos que apresentaram resultados satisfatórios. Guan et al. (2010) obtiveram remoção máxima de nitrato 8 a 18 vezes maior com zeólitas naturais modificadas com HDTMA-Br quando comparadas a zeólitas não modificadas. Dong et al. (2010) mostraram ser eficiente a modificação de zeólitas sintetizadas de cinzas de carvão na remoção de bisfenol A. Todos os autores utilizam soluções de HDTMA-Br para modificar as zeólitas em concentração bem maiores que a concentração micelar crítica (CMC, aproximadamente $0,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ segundo Guan et al., 2010) a fim de garantir a formação de uma bicamada completa que tornará a zeólita um adsorvente versátil na remoção de ânions, cátions e compostos orgânicos conforme já explicado.

A zeólita modificada com surfactante foi preparada pela mistura de 7,5 g de zeólita com 250 mL de solução de HDTMA-Br 55 mmol.L^{-1} em água destilada e deionizada. A mistura foi agitada em incubadora refrigerada com agitação orbital (modelo CT- 712 RN da Cientec) durante 16 h a 100 rpm na temperatura de $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida a solução foi filtrada em filtro qualitativo com diâmetro de 11 cm da marca Qualy e os sólidos foram lavados com água destilada e deionizada e postos para secar em estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h.

3.4 Ensaios de sorção

Os ensaios de sorção foram realizados com volume de 50 mL para os três poluentes (NO_3^- , bisfenol A e NH_4^+) separadamente em concentrações de 20 ppm, cada uma delas obtidas por diluição das soluções sintéticas já citadas. Pesou-se 1 g do sólido sorvente (20 g.L^{-1}) e colocou-se em contato com a solução dos poluentes em erlenmeyers de 50 mL. O pH foi previamente ajustado para 6 com o uso de pHmetro digital de bancada (marca Ion, código PHB-500) adicionando-se soluções de NaOH ou HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Em seguida, a mistura sólido/sorvente mais solução foi posta em um banho termostatizado (marca Quimis, modelo Q226M2) por 30 min, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ e com agitação de 100 rpm.

Definiu-se a concentração inicial de nitrato de 20 mg.L^{-1} após uma breve revisão bibliográfica sobre a concentração de nitrato em águas subterrâneas. Schwarzbach e Morandi (2000) avaliaram a qualidade da água de 17 poços tubulares profundos devidamente registrados no Departamento Municipal de Água e Esgotos – DMAE, órgão responsável pelo abastecimento da cidade de Porto Alegre. Os poços foram estrategicamente escolhidos a fim de representar a qualidade das águas subterrâneas dos aquíferos desta região e a concentração média de NO_3^- encontrada variou de 0,04 a $12,2 \text{ mg de NO}_3^- \text{ L}^{-1}$. Mitchell et al. (2003) avaliaram uma área de 10 km^2 que compreende parte do aquífero Abbotsford-Sumas localizado no noroeste do estado de Washington (EUA). Os resultados indicam que as maiores concentrações de nitrato encontradas foram aproximadamente 20 mg.L^{-1} , nas partes mais rasas do aquífero; Du et al. (2011) realizaram um estudo com objetivo de determinar o status de poluição por nitrato no solo, águas subterrâneas e vegetais. O estudo foi realizado na região de Beijing (China). Os resultados mostraram que a concentração de nitrato em águas subterrâneas varia de 9,3 até $13,8 \text{ mg.L}^{-1}$ (Zanella, 2012).

A concentração de 20 ppm de poluente foi mantida padrão para o bisfenol A e para o NH_4^+ por motivos de comparação entre os três poluentes. A concentração de NH_4^+ é, normalmente, inferior a de nitrato devido à sua fácil adsorção por partículas do solo ou à oxidação de nitrito em nitrato; e a concentração de bisfenol A é da ordem de $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou

ng.L⁻¹, mas para fins de análise estas baixíssimas concentrações são de difícil detecção. Assim, pode-se inferir que se os experimentos de sorção com 20 ppm dos poluentes forem satisfatórios, o sorvente será ainda mais eficaz em concentrações menores do poluente visto que se têm mais área total de sorção e sítios ativos da superfície do sorvente disponíveis.

O tempo de sorção de 30 min foi estabelecido considerando que a sorção é dependente do tempo, porém o tempo não é limitante para o processo de sorção. O que limita o processo de sorção é a capacidade do sólido sorvente em sorver o soluto. Segundo Zanella (2012) um pequeno aumento na remoção não compensa o maior tempo de processo e gastos operacionais. O tempo de 30 min também é aplicável industrialmente.

Após a sorção a mistura foi filtrada em um frasco kitasato, com o auxílio de uma bomba a vácuo e de um funil de Buchner, em filtros qualitativos com diâmetro de 11 cm da marca Qualy. A concentração final das soluções foi determinada por espectrofotometria, utilizando-se o equipamento Espectrofotômetro Cary Win-UV (modelo 1-E). A concentração inicial de todas as amostras também foi quantificada no espectrofotômetro para garantir exatidão.

Todos os testes de sorção foram realizados em triplicata, bem como as leituras de absorbância também foram realizadas três vezes. Para cada experimento foi preparado um branco que seguiu todos os procedimentos dos métodos de sorção e do método analítico de detecção dos poluentes, com a exceção da adição dos poluentes que, obviamente, não foi realizada. Esse branco minimiza possíveis interferências nos cálculos de concentração obtidos por absorbância. As curvas de calibração para o NO₃⁻ e para o NH₄⁺ foram obtidas seguindo os métodos “Phenate Method” e “Ultraviolet Spectrophotometric Screening Method” do Standard Methods (2000). Já para a análise do bisfenol A foi realizada uma varredura (no módulo Scan do espectrofotômetro) a fim de definir em qual comprimento de onda a absorbância é maior. Assim, traçou-se uma curva no comprimento de onda de maior absorbância e confirmou-se a tendência linear (Lei de Beer). As curvas de calibração encontram-se no Apêndice A.

O cálculo da concentração das amostras e da porcentagem de remoção dos poluentes segue as equações abaixo:

$$C = \frac{A}{a} \quad (1)$$

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (2)$$

onde:

C = concentração da amostra (ppm ou mg. L⁻¹);

A = absorbância medida no comprimento de onda apropriado;

a = coeficiente linear da curva de calibração;

R = porcentagem de remoção (%);

C_i = concentração inicial (ppm ou mg. L⁻¹);

C_f = concentração final após sorção (ppm ou mg. L⁻¹).

3.5 Caracterização das Zeólitas Modificadas e Não Modificadas

3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR pode ser útil para confirmar a interação entre o surfactante catiônico utilizado na modificação superficial do material sorvente e o próprio sorvente.

As amostras das zeólitas modificadas e não modificadas foram analisadas por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, em equipamento Shimadzu FTIR 8300 com varredura de espectro de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 32 scans, utilizando-se 1 mg de amostra e 100 mg de KBr. A partir da localização das bandas dos espectros, os grupos funcionais das amostras foram identificados. Todas as amostras foram previamente secas sob vácuo a 60 °C durante 24 horas.

3.5.2 Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS)

As análises de EDS (EDS, do inglês “Energy Dispersive X-ray Spectroscopy”), foram realizadas no Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LdSM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), utilizando-se o microscópio eletrônico TM 3000 – Tabletop Microscope – HITACHI, acoplado com espectroscopia por energia dispersa, pelo qual avaliou-se a composição elementar semi-quantitativamente da zeólita natural e das zeólitas modificadas por quitosana e HDTMA-Br, respectivamente.

3.5.3 Difração de Raios X (XRD)

As análises das zeólitas modificadas e não modificadas por difração de raios X foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Engenharia Química da UFRGS (DEQUI), no difratômetro D2-Phaser da marca Bruker, com o intuito de verificar se ocorreu uma modificação da estrutura cristalina e da identidade do material após modificação com surfactante (Fungaro e Borrely, 2012).

4 Resultados e Discussão

Este capítulo expõe os resultados obtidos durante a pesquisa científica no Laboratório de Separação e Operações Unitárias (LASOP). Primeiramente, se aborda a capacidade de sorção das zeólitas comerciais naturais (Watercel-Zn) para as três classes de poluentes estudadas: cátion NH_4^+ , ânion NO_3^- e composto orgânico bisfenol A. Em sequência, se analisa a possível mudança de comportamento em relação à sorção desses poluentes das zeólitas modificadas por quitosana e HDTMA-Br. Por fim, são apresentados os resultados de caracterização do sorvente antes e após cada modificação.

4.1 Estudo da Capacidade de Sorção de Zeólitas Naturais com e sem Modificação

4.1.1 Capacidade de Sorção da Zeólita Natural

A Tabela 3 a seguir apresenta os resultados de remoção do NH_4^+ em solução para zeólitas naturais ainda não modificadas, após os ensaios de sorção.

Tabela 3. Experimentos de Sorção de NH_4^+ em Zeólita Natural

	Amostra 1 NH_4^+ 20ppm	Amostra 2 NH_4^+ 20ppm	Amostra 3 NH_4^+ 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	57,6	58,5	58,2	58,1 \pm 0,45

A Watercel-Zn é vendida pelo fabricante como um sorvente com alta capacidade de sorção de amônio, indicando ter capacidade média de sorção de 15 kg de NH_4^+ por tonelada de zeólita. Visto que foi utilizada 1 g de zeólita em 50 mL de solução 20 ppm, ou seja tem-se 1 mg do poluente nos 50 mL, a remoção deveria ser total. Os resultados mostraram uma boa remoção para o cátion em estudo, porém abaixo da esperada. Acredita-se que, por ser a quantidade de amostra muito pequena, pode haver variações significativas na capacidade de sorção em torno do valor informado, também não foram avaliadas todas as condições como pH, temperatura, entre outras que influenciam nos resultados de sorção.

Os ensaios de sorção de bisfenol A para as mesmas zeólitas ainda não modificadas apresentaram os resultados mostrados na Tabela 4.

Tabela 4. Experimentos de Sorção de Bisfenol A em Zeólita Natural

	Amostra 1 Bisfenol A 20ppm	Amostra 2 Bisfenol A 20ppm	Amostra 3 Bisfenol A 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	10,6	10,8	11,1	10,8 \pm 0,25

Como se observa na Tabela 4, a porcentagem de remoção para o bisfenol A é baixa devido às propriedades hidrofílicas das zeólitas naturais, conforme comentado anteriormente.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 5, o Íon nitrato apresentou remoção melhor que o bisfenol A. Xie et al. (2013) explicam que a retenção de ânions, como o

nitrato, pode ocorrer nas frações não-zeolíticas do material, identificadas como CaO livre, Fe₂O₃ e Al₂O₃ dissociados.

Tabela 5. Experimentos de Sorção de NO₃⁻ em Zeólita Natural

	Amostra 1 NO ₃ ⁻ 20ppm	Amostra 2 NO ₃ ⁻ 20ppm	Amostra 3 NO ₃ ⁻ 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	31,8	31,9	31,3	31,7 ± 0,32

Os resultados mostraram, em concordância com o esperado, pouca afinidade da zeólita natural por espécies aniônicas e compostos orgânicos e afinidade significativa pelo cátion NH₄⁺.

4.1.2 Capacidade de Sorção da Zeólita Modificada com Quitosana

Conforme detalhado na revisão bibliográfica, surfactantes catiônicos podem ser utilizados para alterar superficialmente a estrutura da zeólita, objetivando maior remoção dos poluentes nitrato e bisfenol A, que apresentaram baixa sorção no material em estudo. A Tabela 6 mostra os resultados dos testes em relação à remoção desses poluentes.

Tabela 6. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO₃⁻ em Zeólita Modificada com Quitosana

	Amostra 1 Bisfenol A 20ppm	Amostra 2 Bisfenol A 20ppm	Amostra 3 Bisfenol A 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	10,0	9,4	11,1	10,2 ± 0,86
	Amostra 1 NO ₃ ⁻ 20ppm	Amostra 2 NO ₃ ⁻ 20ppm	Amostra 3 NO ₃ ⁻ 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	32,5	32,7	32,4	32,5 ± 0,15

Observa-se que não foi alcançada uma maior remoção dos poluentes. Uma hipótese a ser considerada é que a modificação não tenha de fato ocorrido ou, ainda, que seu resultado tenha alterado uma porção não significativa da área superficial da zeólita. Assim, conclui-se que as condições em que a modificação foi realizada devem ser aprimoradas. Alguns testes de caracterização do material antes e depois da modificação proposta serão apresentados, com o objetivo de tentar explicar os resultados obtidos.

4.1.3 Capacidade de Sorção da Zeólita Modificada com HDTMA-Br

Os resultados dos ensaios de sorção para os dois poluentes que se deseja melhorar a remoção (bisfenol A e NO₃⁻) mostraram que a modificação da zeólita Watercel-Zn com o surfactante catiônico HDTMA-Br foi eficaz. A Tabela 7 apresenta os resultados de aprimoramento na remoção.

Tabela 7. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO_3^- em Zeólita Modificada com HDTMA-Br

	Amostra 1 Bisfenol A 20ppm	Amostra 2 Bisfenol A 20ppm	Amostra 3 Bisfenol A 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	66,0	65,0	66,8	65,9 \pm 0,90
	Amostra 1 NO_3^- 20ppm	Amostra 2 NO_3^- 20ppm	Amostra 3 NO_3^- 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	64,7	64,5	65,1	64,8 \pm 0,30

Com o propósito de confirmar se os sítios zeolíticos de troca catiônica interna permanecem disponíveis para o NH_4^+ , considerando que os surfactantes possuem moléculas muito grandes para entrar nos poros, foram realizados experimentos de sorção para este íon e os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Experimentos de Sorção de NH_4^+ em Zeólita Modificada com HDTMA-Br

	Amostra 1 NH_4^+ 20ppm	Amostra 2 NH_4^+ 20ppm	Amostra 3 NH_4^+ 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	49,7	46,3	46,0	47,3 \pm 2,05

A modificação com HDTMA-Br causou uma pequena diminuição (aproximadamente 10%) na capacidade de retenção do íon amônio, o que é um indício de que a capacidade de troca catiônica foi mantida no interior dos poros.

A modificação com HDTMA-Br foi realizada pela segunda vez para garantir a reprodutibilidade do método de modificação utilizado e foram obtidos os resultados apresentados na Tabela 9, coerentes com os resultados encontrados anteriormente.

Tabela 9. Experimentos de Sorção de Bisfenol A e de NO_3^- em Zeólita Modificada com HDTMA-Br (Repetição)

	Amostra 1 Bisfenol A 20ppm	Amostra 2 Bisfenol A 20ppm	Amostra 3 Bisfenol A 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	67,3	66,3	67,8	67,1 \pm 0,76
	Amostra 1 NO_3^- 20ppm	Amostra 2 NO_3^- 20ppm	Amostra 3 NO_3^- 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	69,4	69,3	69,3	69,3 \pm 0,06

Realizou-se ainda um último experimento com a finalidade de verificar se alterações nas condições laboratoriais dos testes de sorção podem oportunizar melhores remoções. Testou-se a capacidade de sorção da zeólita modificada com HDTMA-Br nas mesmas

condições descritas anteriormente, com exceção do pH utilizado que foi alterado de 6 para 10. Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos.

Tabela 10. Experimentos de Sorção de Bisfenol A em Zeólita Modificada com HDTMA-Br em pH 10

	Amostra 1 Bisfenol A 20ppm	Amostra 2 Bisfenol A 20ppm	Amostra 3 Bisfenol A 20ppm	Média de Remoção (%) e Desvio Padrão - σ (%)
Remoção (%)	75,0	76,1	74,9	75,3 \pm 0,67

Na Figura 7 está apresentado um diagrama de distribuição das espécies químicas de BPA em função do pH. Observa-se que em pH 10 o bisfenol A está presente na solução em concentrações maiores na forma de ânion, sendo assim se pode inferir que a zeólita modificada tem maior afinidade por ânions quando comparada a forma não dissociada do bisfenol A, uma vez que a porcentagem de remoção alcançada mostrou-se maior.

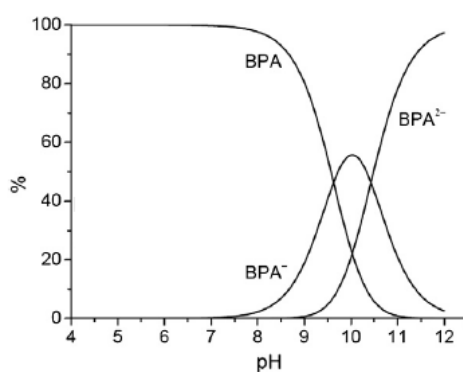


Figura 7. Diagrama da Distribuição de Espécies Químicas de BPA. Fonte: Dong et al. (2010)

Esse último experimento exemplifica como o estudo mais aprofundado das condições ideais poderá trazer eficiência maior ao processo.

4.2 Análise de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro vibracional de uma zeólita é composto de uma série de contribuições a partir da estrutura da zeólita, do balanço de carga dos cátions e a partir de grupos relativamente isolados, como por exemplo, os grupos OH (Fungaro e Borrelly, 2012). A seguir os espectros no infravermelho dos materiais zeolíticos são apresentados para as duas modificações realizadas com a finalidade de identificar as principais contribuições vibracionais, bem como analisar a ocorrência de picos característicos do agente modificante nos espectros das zeólitas modificadas.

4.2.1 FTIR: Modificação com HDTMA-Br

A Figura 8 mostra o espectro de infravermelho do reagente usado para modificar a zeólita (HDTMA-Br), o espectro da zeólita modificada (ZN HDTMA), seguido do espectro da zeólita natural sem a modificação (ZN).

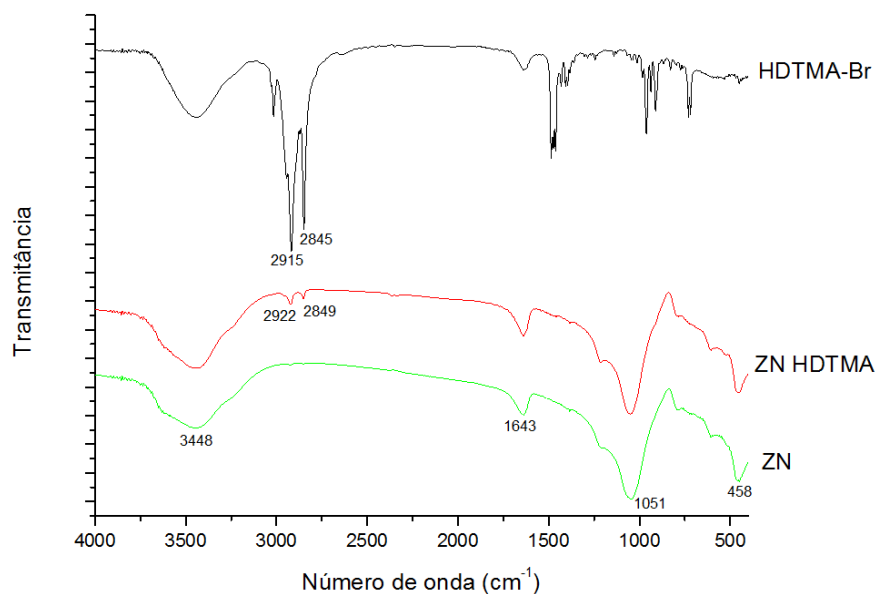


Figura 8. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Modificação com HDTMA-Br

O espectro da zeólita natural sem modificação (ZN) apresenta uma banda larga em 3448 cm^{-1} atribuída às vibrações simétricas e assimétricas da ligação O-H, sugerindo a presença de material silicato amorfo ou possivelmente silicatos de alumínio hidratado. A banda em 1643 cm^{-1} pode ser atribuída à presença do modo de vibração de flexão da molécula de H_2O e mostra que a completa desidratação do material não foi alcançada durante a secagem (Fungaro e Borrelly, 2012). Segundo Branco (2011) a banda de vibração forte em 1051 cm^{-1} é encontrada próxima a essa faixa em todas as zeólitas e corresponde às vibrações internas dos tetraedros. Essa banda é atribuída ao modo de estiramento da ligação T-O (sendo T = Al ou Si). A banda em 458 cm^{-1} corresponde ao modo de flexão T-O.

As bandas de absorção mais intensas em 2915 e 2845 cm^{-1} do espectro FTIR do HDTMA-Br são associadas aos modos de vibração do estiramento C-H, dos grupos metileno, assimétrico e simétrico, respectivamente. Na zeólita modificada com HDTMA-Br (ZN HDTMA) observa-se as mesmas bandas características do HDTMA-Br, levemente deslocadas, em 2922 cm^{-1} e 2849 cm^{-1} . Esses deslocamentos indicam que aumentou o número de conformações gauche na cadeia do HDTMA adsorvido na superfície do material, ou seja, aumentou a desordem do grupo "cauda" da cadeia hidrocarbônica. O modo de absorção de estiramento simétrico do CH_2 é menos sensível à conformação da cadeia do que o modo de estiramento assimétrico, por isso o deslocamento foi menor. O pequeno deslocamento das bandas observadas mostra que não houve uma mudança significativa no ambiente químico após adsorção do HDTMA-Br (Fungaro e Borrelly, 2012).

O aparecimento dos principais picos do HDTMA-Br nos espectros das zeólitas modificadas comprovou que ocorreu o processo de adsorção do surfactante na superfície do adsorvente. Por outro lado, comparando-se o espectro da zeólita natural com a zeólita modificada observou-se que são similares indicando estabilidade estrutural da amostra da zeólita após as modificações superficiais com o surfactante (Fungaro e Borrelly, 2012).

A Figura 9 mostra os espectros para a segunda modificação realizada com HDTMA-Br, observam-se valores concordantes com a primeira modificação.

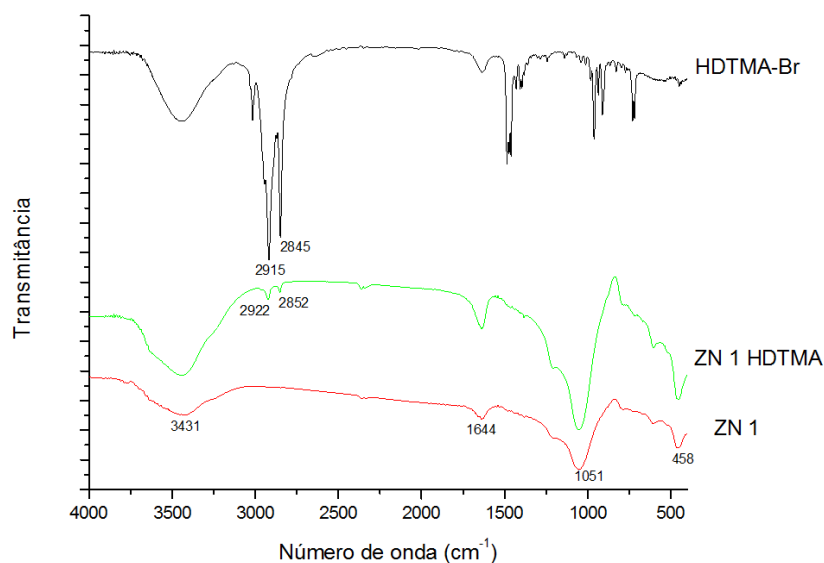


Figura 9. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Segunda Modificação com HDTMA-Br

4.2.2 FTIR: Modificação com Quitosana

A Figura 10 apresenta os espectros FTIR da quitosana, da zeólita modificada (ZN Quitosana) e da zeólita não modificada (ZN).

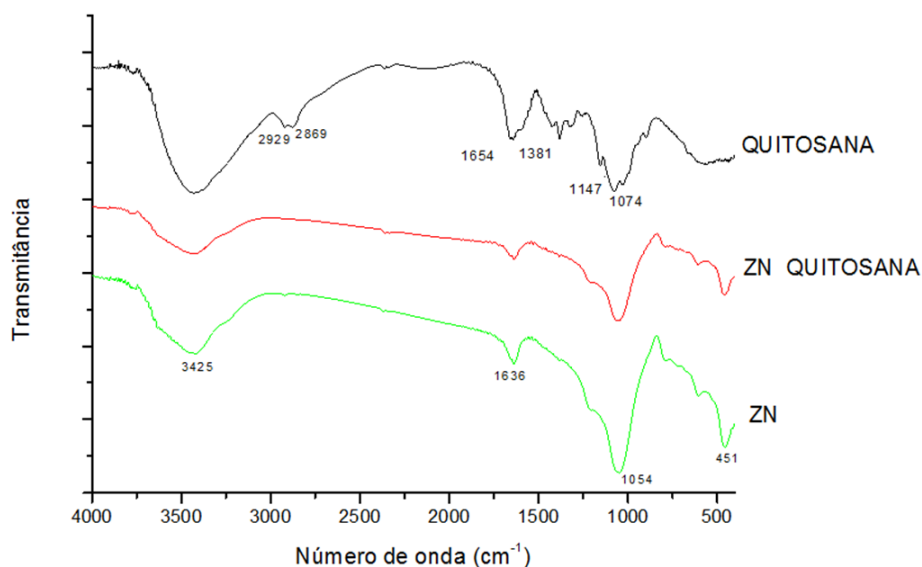


Figura 10. Espectros no Infravermelho dos Materiais Zeolíticos: Modificação com Quitosana.

O espectro da quitosana evidencia banda intensa em aproximadamente 3400 cm^{-1} que indica tanto absorção por ligação O-H quanto deformação axial de aminas primárias. As bandas 2929 cm^{-1} e 2869 cm^{-1} significam respectivamente estiramento assimétrico e

simétrico da ligação C-H. A banda de 1654 cm^{-1} corresponde à deformação angular simétrica no plano N-H. Em 1381 cm^{-1} é evidenciada a absorção da ligação C-N de aminas primárias e em 1074 cm^{-1} a absorção da ligação C-O cíclico (Silverstein et al., 2006; Fernandes, 2009).

O espectro no infravermelho das zeólitas apresentou picos nas mesmas faixas e discutiram-se seus significados anteriormente. Não foram observadas bandas características da quitosana no espectro da zeólita tratada. Pode-se inferir que a modificação superficial não aconteceu ou as concentrações aderidas à superfície da zeólita foram muito pequenas e não detectadas.

4.3 Análise de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS)

4.3.1 EDS da Zeólita Natural

Na Figura 11 estão representados o espectrograma bem como a composição mássica elementar da amostra de zeólita natural Watercel-Zn, obtidos pelo ensaio MEV-EDS.

Observa-se equivalência entre os elementos detectados no teste e os apresentados pelo fabricante para a composição mássica estimada da Tabela 1. Além disso, a relação Si/Al encontrada foi de aproximadamente 5,20, o que está de acordo com Ribeiro e Rodrigues (2010) que afirmam ser entre 4,25 e 5,25 a relação Si/Al para a fase mineralógica clinoptilolita, segundo o fornecedor a principal fase mineralógica que compõe a Watercel-Zn.

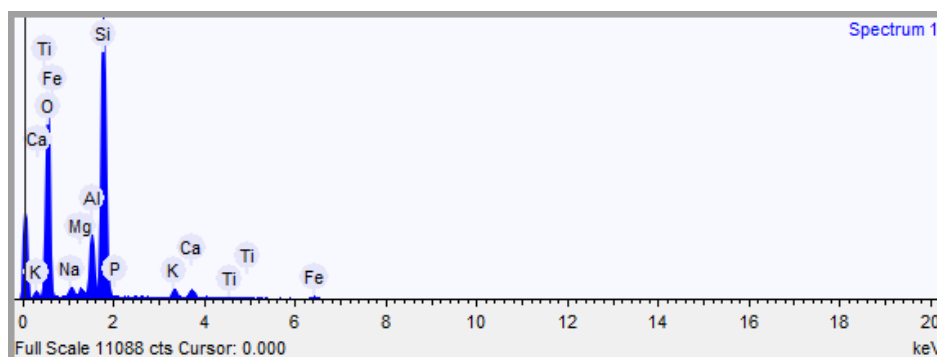
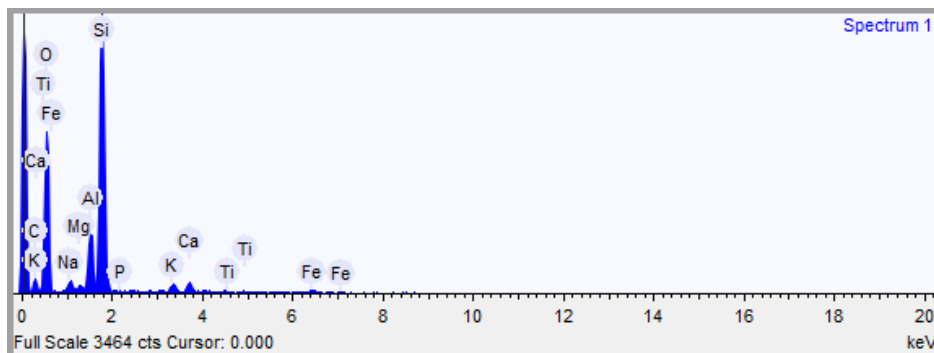


Figura 11. Espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Natural

4.3.1 EDS da Zeólita Modificada com Quitosana

Os resultados das análises de MEV e EDS para a zeólita tratada com quitosana são mostrados na Figura 12.



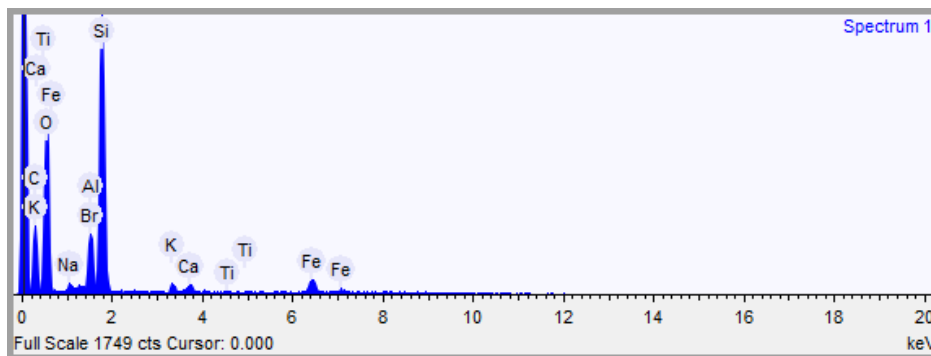
Elemento	% Massa
Oxigênio	56,060
Silício	28,509
Alumínio	5,085
Carbono	3,583
Ferro	1,679
Cálcio	1,610
Sódio	1,383
Potássio	1,342
Magnésio	0,415
Titânio	0,259
Fósforo	0,075

Figura 12. Espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Modificada com Quitosana

Para a zeólita modificada com quitosana observa-se que o aumento no teor de carbono é muito pouco significativo. Essa constatação, aliada ao fato de não terem sido encontradas bandas referentes à quitosana no espectro de infravermelho para a zeólita modificada, justificam os resultados não satisfatórios de sorção.

4.3.2 EDS da Zeólita Modificada com HDTMA-Br

Na Figura 13 está apresentado o espectrograma EDS e Composição Elementar para a Zeólita Modificada com HDTMA-Br. Pode-se notar que no caso da zeólita modificada com HDTMA-Br a porcentagem mássica de carbono aumentou para 15%, o que indica um modificação superficial representativa que vai ao encontro dos resultados de remoção obtidos na sorção. Quanto maior o teor de carbono maior a afinidade por compostos orgânicos como o bisfenol A e maior a probabilidade da ocorrência da bicamada completa, com conseqüente substituição da carga superficial da zeólita de negativa para positiva, fato que torna o material um bom sorvente de ânions como o NO_3^- também.



Elemento	% Massa
Oxigênio	49,629
Silício	20,559
Carbono	15,037
Ferro	6,242
Bromo	2,722
Alumínio	2,521
Cálcio	1,124
Potássio	1,105
Sódio	0,833
Titânio	0,228

Figura 13. Espectrograma EDS e Composição Elemental para a Zeólita Modificada com HDTMA-Br

4.4 Análise de Difração de Raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram registrados para as zeólitas naturais e modificadas e são mostrados na Figura 14. As posições dos picos de Bragg para a zeólita natural utilizada, com fase clinoptilolita como fase mineralógica predominante, são consistentes com os relatados por Katsou et al. (2010). A identificação das substâncias cristalinas é obtida através da comparação do difratograma com padrões difratométricos de fases individuais disponibilizados pelo ICDD (“International Center for Diffraction Data, antigo JCPDS-Joint Committee of Powder Diffraction Standards”).

A estrutura da zeólita modificada com HDTMA-Br (ZN HDTMA) não demonstra alterações importantes em relação ao substrato natural, tais como novos picos, o que indica que a natureza cristalina permaneceu inviolada após o tratamento. No entanto, no difratograma ZN HDTMA uma diminuição evidente da intensidade da maioria dos picos característicos foi observada, fato que pode ser atribuído à presença das moléculas orgânicas na superfície externa da zeólita (Thanos et al., 2012).

Os difratogramas da zeólita natural (ZN) e da zeólita modificada (ZN Quitosana) por quitosana não diferem. Esse fato, aliado com as demais técnicas utilizadas neste trabalho, surge como mais um indício de que a modificação não tenha sido eficaz.

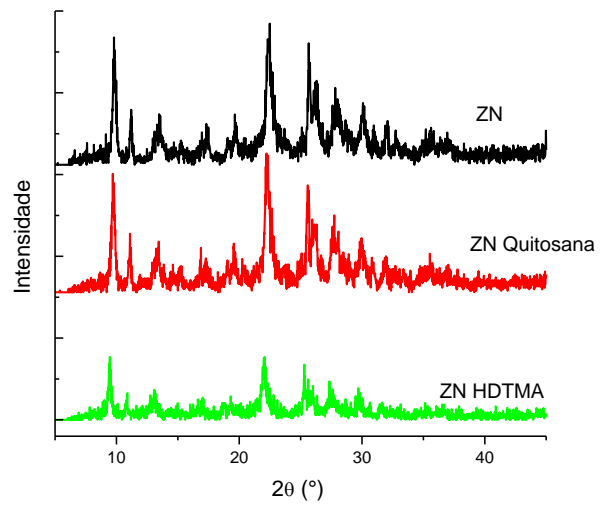


Figura 14. Difrátogramas de Raios x dos Materiais Zeolíticos: ZN, ZN Quitosana e ZN HDTMA

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

A partir dos testes de sorção, confirmou-se a eficácia da modificação superficial da zeólita comercial Watercel-Zn, com o surfactante catiônico HDTMA-Br, na remoção de um espectro de poluentes com propriedades químicas diferentes. A zeólita natural não modificada mostrou, através dos testes, pouca afinidade pelo composto orgânico bisfenol A e para o ânion nitrato. Após a modificação com HDTMA-Br, sua capacidade de sorção para essas duas classes de poluentes apresentou um considerável aumento.

Comprovou-se, através da caracterização das zeólitas natural e tratada com HDTMA-Br que a adsorção do surfactante efetivamente ocorreu. Tanto a presença de picos característicos do HDTMA-Br no espectro de infravermelho da zeólita modificada, quanto o aumento no teor de carbono mostrado pela técnica de Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersa (EDS) corroboram para confirmar a interação entre HDTMA⁺ e o material sorvente.

Além disso, a modificação com HDTMA-Br manteve sua capacidade de retenção para o cátion amônio, com um pequeno decréscimo na porcentagem de remoção. Esse fato confirma a hipótese de que os sítios de troca catiônica internos às zeólitas seriam mantidos disponíveis para retenção de cátions, uma vez que as moléculas dos surfactantes, por serem muito grandes, não conseguem penetrar nos poros do material e ficam adsorvidas somente na superfície externa.

Assim, a técnica de modificação superficial com HDTMA-Br mostrou-se potencialmente atrativa visando um sorvente versátil que adsorva cátions, ânions e composto orgânicos.

A modificação com quitosana não foi eficaz e mais estudos necessitam ser realizados para verificar se é possível modificar a zeólita utilizando este composto.

É importante ressaltar que este foi um estudo preliminar que deve ser complementado com trabalhos futuros que fariam uma investigação principalmente sobre as condições ideais de sorção, a fim de aprimorar as condições de trabalho. Devem ser estudadas variáveis como: pH ótimo de sorção para cada poluente, tempo de residência ótimo, concentração de sorvente necessária para uma sorção eficiente, bem como estudos de possível competitividade entre os poluentes. Sabe-se que quanto mais sorvente for utilizado, melhor a sorção devido ao maior número de sítios ativos e de área superficial disponível, entretanto deve-se atentar ao ponto onde a diferença na remoção não justifique economicamente o aumento da concentração de sorvente.

Um conceito importante na avaliação do processo de sorção consiste na isoterma de sorção, que representa uma relação de equilíbrio entre a quantidade de material sorvido (Q_e [mg.g⁻¹]) e a concentração de equilíbrio remanescente em solução (C_e [mg.L⁻¹]) a uma temperatura constante. Após o estudo das condições ótimas de sorção, seria interessante a obtenção de Isotermas de Sorção, com a finalidade de mostrar a tendência do sorvente em diferentes concentrações de poluentes, estimar a capacidade de sorção máxima e ainda verificar se a sorção é favorável. Pela observação das isotermas é possível também avaliar a porosidade do material sorvente.

A modificação química superficial em zeólitas naturais apresenta-se, através deste trabalho e de pesquisas citadas ao longo deste, como uma técnica com potencial na modernização do tratamento de águas residuais. É essencial que as estações de tratamento acompanhem a evolução industrial e o crescimento populacional que geram resíduos em maior volume e complexidade. Um exemplo da importância de atentarmos para as questões ambientais está na propriedade aditiva do efeito estrogênico, isto é, a sua possível acumulação na hidrosfera, atmosfera e biosfera, inclusive ao longo da cadeia alimentar, causando sérios riscos ambientais e à saúde humana.

6 Referências

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and waste water. 23th ed. Washington, 2000.

ANDRADE, R.M. Efeitos de exposição do peixe Danio rerio a um efluente têxtil, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, p. 1-2, 2004.

ASSUMPÇÃO, R. M. V.; MORITA, T. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização- preparação- purificação. São Paulo: Edgard, 1968.

BABEL, S.; KURNIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *Journal of Hazardous Materials* v. B97, p. 219–243, 2003.

BAUMGARTEN, M. Z.; POZZA, S. A. Qualidade de Águas. Descrição de parâmetros físico-químicos referidos na legislação ambiental. Editora da FURG, Rio Grande, 166p, 2001.

BHATNAGAR, A.; KUMAR, E.; SILLANPÄÄ, M. Fluoride removal from water by adsorption— A review. *Chemical Engineering Journal*, v. 171, p.811–840, 2011.

BISWAS, S.; BOSE, P. Zero-valent iron-assisted autotrophic denitrification. *Journal Environmental Engineering*, v. 131, p. 1212–1220, 2005.

BOAVIDA, M.J.L. Problemas da qualidade da água: eutroficação e poluição. Departamento de zoologia e centro de biologia ambiental da Faculdade de ciências da Universidade de Lisboa. Campo Grande – Lisboa, 2001.

BOLONG, N.; ISMAIL, A.F; SALIM, M.R; MATSUURA, T. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*, v. 239, p. 229–246, 2009.

BRAGA, A. C.; MORGON, A. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. *Química Nova*, v.30, n. 1, p. 178- 188, 2007.

BRANCO, M. P. C. Cristalização da zeólita ferrierita sem direcionador orgânico, variando-se a alcalinidade e o teor de sementes. 2011. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Alagoas, Maceió, AL, 2011.

CALAFAT, A.M.; YE,X.; WONG, L.Y.; REIDY, J.A.; NEEDHAM, L.L. Exposure of the U.S. population to bisphenol A and 4-tertiary-octylphenol: 2003–2004. *Environ Health Perspect*, v.116(1), p. 39–44, 2008.

CHAO, H.P.; PENG, C. K.; LEE, C. K.; HAN, Y.L. A study on sorption of organic compounds with different water solubilities on octadecyltrichlorosilane-modified NaY zeolite. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 43, p. 195–200, 2012.

CHOI, KEUN J.; KIM, SANG G.; KIM, CHANG W.; KIM, SEUNG H. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, v. 58, p. 1535–1545, 2005.

DABROWSKI, A. Adsorption – theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.

DAL BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação da zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais: competição entre os cátions e processo de dessorção. *Eclética Química*, v. 29, p.47-56, 2004.

DONG, Y.; WU, D.; LIN, Y. Adsorption of bisphenol A from water by surfactant-modified zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 348, p. 585–590, 2010.

DU, L.F.; ZHAO, T.K.; ZHANG, C.J.; AN, Z.Z.; WU, Q.; LIU, B.C.; MA, M.T. Investigations on nitrate pollution of soil, groundwater and vegetable from three typical farmlands in Beijing Region, China. *Agricultural Sciences in China*, v. 10, p. 423-430, 2011.

EISENMAN, G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophysics Journal*, v.2, p. 259-323, 1962.

ERISMAN, J.W.; BLEEKER, A.; GALLOWAY, J.; SUTTON, M.S. Reduced nitrogen in ecology and the environment. *Environmental Pollution*, v. 150 p. 140-149, 2007.

FÉRIS, L.A. Utilização do subproduto do beneficiamento do carvão na remoção de poluentes em meio aquoso. Porto Alegre. Tese de doutorado em Engenharia- PPGEM-UFRGS, 2001.

FERNANDES, L. L. Produção e caracterização de membranas de quitosana e quitosana com sulfato de controitina para aplicações biomédicas. In: J.-K. Francis Suh, Howard W.T. Matthew. *Application of chitosan-based polysaccharide biomaterials in cartilage tissue engineering: a review*. *Biomaterials* v 21, p 2589-2598, 2009.

FUNGARO, D.A.; BORRELY, S.I. Síntese e caracterização de zeólita de cinzas de carvão modificada por surfactante catiônico. *Cerâmica*, v. 58, p. 77-83, 2012.

FURTADO, D. A.; KONIG, A. *Gestão Integrada de Recursos Hídricos*. 1a ed. Campina Grande: Gráfica Agenda, 115p. 2008.

GALLARD, H.; LECLERCQ, A.; CROUÉ, J. Chlorination of bisphenol A: kinetics and by-products formation. *Chemosphere*, v. 56 ,p. 465–473, 2004.

GALLOWAY, N.J. The global nitrogen cycle: changes and consequences. *Environmental Pollution* , V. 102, p. 15-24,1998.

GALVAN, G.L.; PEREIRA, R. H. G.; CAPPI, N.; SILVA, M. C. Estudo limnológico no córrego João Dias: uma abordagem longitudinal e sazonal. Campo Grande. *Anais 1º Simpósio de Geotecnologias no Pantanal, Campo Grande, Brasil, Embrapa Informática Agropecuária/INPE*, p.77-86, 2006.

GALVEZ, J.M.; GOMEZ, M.A.; HONTORIA, E.; GONZALEZ, J.L. Influence of hydraulic loading and air flowrate on urban wastewater nitrogen removal with a submerged fixed-film reactor. *Journal of Hazardous Materials*, v.101, p.219-229, 2003.

GORELOV, B.M; DYAKIN, V.V.; KASHIN, G.N.; MAKHNJUK, V.I; MOROZOVSKAYA, D.V.; SIDORCHUK V.A. Effect of physical and chemical adsorption of water YBa₂Cu₃O_{7- δ}

surface composition. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 70, p.161-165, 1994.

GUAN, H.; BESTLAND, E.; ZHU, C.; ZHU, H.; ALBERTSDOTTIR, D.; HUTSON, J.; SIMMONS, C.T.; GINIC-MARKOVIC, M.; TAO, X.; ELLIS, A.V. Variation in performance of surfactant loading and resulting nitrate removal among four selected natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v.183, p.616-621, 2010.

GUTIÉRREZ, M. T. O. Características y propiedades. Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, México.

HUANG, Y.Q.; WONG, C.K.C.; ZHENG, J.S.; BOUWMAN, H.; BARRA, R.; WAHLSTRÖM, B.; NERETIN, L.; WONG, M.H. Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, v. 42, p.91–99, 2012.

JUNG, J.; CHUNG, Y.; SHIN, H.; SON D. Enhanced ammonia nitrogen removal using consistent biological regeneration and ammonium exchange of zeolite in modified SBR process. *Water Research*, v. 38, p. 347–354, 2004.

KARAPINAR, N. Application of natural zeolite for phosphorus and ammonium removal from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials*, v. 170, p. 1186–1191, 2009.

KATSOU, E.; MALAMIS, S.; HARALAMBOUS, K. J.; LOIZIDOU, M. Use of ultrafiltration membranes and aluminosilicate minerals for nickel removal from industrial wastewater. *Journal of Membrane Science*, v. 360, p. 234–249, 2010.

LÓPEZ-CASAS, P.P.; MIZRAK, S.C.; LÓPEZ-FERNÁNDEZ, L. A.; PAZ, M.; DE ROOIJ, D.G.; DEL MAZO, J. The effects of different endocrine disruptors defining compound-specific alterations of gene expression profiles in the developing testis. *Reproductive Toxicology*, Madrid, v.33, p.106–115, 2012.

LUZ, Adão Benvindo da; *Zeólitas: propriedades e usos industriais*, Rio de Janeiro: CETEM/CNPQ, 1995.

MACQUARRIE, K.T.B.; SUDICKY, E.; ROBERTSON, W.D. Numerical simulation of a fine-grained denitrification layer for removing septic system nitrate from shallow ground water, *Journal of Hydrology*, v. 52 p. 29–55, 2001.

MARKEY, C. M.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M.; SONNENSCHNEIN, C. Endocrine disruptors: from Wingspread to environmental developmental biology. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v.83 (1-5), p. 235–244, 2003.

MASTRUP, M.; JENSEN, R.L.; SCHÄFER, A.I.; KHAN, S. Fate Modeling – An important Tool for Water Recycling. *Recent Advances in Water Recycling Technologies*, p. 103-112, 2001.

MITCHELL, R.J.; BADCOCK, R.S.; GELINAS, S.; NANUS, L.; STANSEY, D.E. Nitrate distributions and source identification in the Abbotsford-Sumas Aquifer, northwestern Washington State. *Journal Environmental Quality*, v. 32, p.789-800, 2003.

OVEZ, B.; OZGEN, S.; YUKSEL, M. Biological denitrification in drinking water using *Glycyrrhiza glabra* and *Arunda donax* as the carbon source. *Process Biochemistry*, v. 41, p. 1539–1544, 2006.

ÖZTÜRK, S.N.; BEKTAS, E. T. Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials. *Journal of Hazardous Materials*, v. B112 p.155-162, 2004.

PERGHER, S. B.C; CAOVIOLA, M.; DETONI, C. Remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria. *Química Nova*, v. 28, p. 397-401, 2005.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; MALONEY, J.O. *Chemical engineer' handbook*. 6th ed. New York: McGraw-Hill, 1984.

RAMALHO, R.S. *Introduction to wastewater treatment processes*. 2th ed. New York: Academic Press., p. 483, 1983.

RIBEIRO, K.D.F.; RODRIGUES, S. Uso de zeólitas na redução do teor do cátion níquel de efluentes galvânicos. *Cerâmica Industrial*, v.15, n.5-6, p. 42-46, 2010.

ROBINSON,T.; CHANDRAN,B.; NIGAM,P. Effect of pretreatments of three waste residues, wheat straw, corncobs and barley husks on dye adsorption. *Bioresource Technology*, v.85, p.119–124, 2002.

ROQUE-MALHERBE, R. *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, v. 5, p. 495-522, 2001.

RUBIN, B.S. Bisphenol A: An endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects. *Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v.127, p. 27-34, 2011

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York: Wiley, 1984.

SCHICK, J.; CAULLET, P.; PAILLAUD, J-L.; PATARIN, J.; MANGLOD-CALLAREC, C. Nitrate sorption from water on a Surfactant-Modified Zeolite. Fixed-bed column experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 142, p. 549–556, 2011.

SCHUCHARDT, U.; LUNA, F.J. Modificação de zeólitas para o uso em catálise. *Química Nova*, São Paulo, v.24, n.6, p.885-892, 2001.

SCHWARZBACH, M. S. R.; MORANDI, I. C. Avaliação da variabilidade temporal das características físicoquímicas das águas subterrâneas dos poços tubulares profundos do município de Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brasil. *Águas subterrâneas*, 2000.

SHINZATO, C.M. Remoção de metais pesados em solução por zeólitas naturais: revisão crítica. *Revista do Instituto Geológico, São Paulo*, v.27-28 (1/2), p. 65-78, 2007.

SHRIMALI, M.; SINGH, K.P. New methods of nitrate removal from water. *Environmental Pollution*, v.112, p.351-359, 2001.

SILVA, C. G. A.; COLLINS, C.H.; Aplicações de cromatografia líquida de alta eficiência para o estudo de poluentes orgânicos emergentes. *Química Nova*, v. 34, p. 665-676, 2011.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 7.ed. RIO DE JANEIRO: LTC, 2006. 490p.

SONNENSCHNEIN, C.; SOTO, A. M. An updated review of environmental estrogen and androgen mimics and antagonists. *The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology*, v.65 (1-6), p. 143-150, 1998.

TAFFAREL, S. R. Mecanismos e parâmetros de adsorção de íons Mn^{2+} e dodecil benzeno sulfonato em zeólitas naturais modificadas. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) - UFRGS. Porto Alegre. 2010.

TEIXEIRA, R. M. Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Bioreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento. UFSC, 2006.

THANOS, A.G.; KATSOU, E.; MALAMIS, S.; PSARRAS, K.; PAVLATOU, E. A.; HARALAMBOUS, K.J. Evaluation of modified mineral performance for chromate sorption from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 211–212, p.77–88, 2012.

VACLAVIK, F. D. Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais. 2010. Monografia (Graduação em Química Industrial) - UFRGS. Porto Alegre. 2010.

VANDENBERG, L.; HAUSER, R.; MARCUS, M.; OLEA, N.; WELSHONS, W. Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, v. 24, p. 139–177, 2007.

WANG, F.; LIN, F.; PANG, W. Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, v.160, p.371–375, 2008.

WANG, S.; PENG, Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, Volume 156, Issue 1, Pages 11-24, 2010.

WOLSTENHOLME, J.T.; RISSMAN, E.F.; CONNELLY, J.J. The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and Behavior*, v.59, p. 296-305, 2011.

XIE, J.; LI, C.; CHI, L.; WU, D. Chitosan modified zeolite as a versatile adsorbent for the removal of different pollutants from water. *Fuel*, v. 103, p. 480–485, 2013.

YOUSSEF, A. M; EL-NABARAWY TH.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-activated carbons 1. Sorption of cadmium(II) ions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, v. 235, p. 153, 2004.

ZANELLA, O. Sorção de Nitrato em Carvão Ativado Tratado com $CaCl_2$: Estudo de Ciclos de Sorção/Regeneração. 2012. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, 2012.

ZHAN, Y.; ZHU, Z.; QIU, Y.; ZHAO, J. Removal of humic acid from aqueous solution by cetylpyridinium bromide modified zeolite. *Journal of Environmental Sciences*, v. 22(9), p. 1327–1334, 2010.

Apêndice A

Curvas de calibração para os três poluentes: bisfenol A, NO_3^- e NH_4^+ .

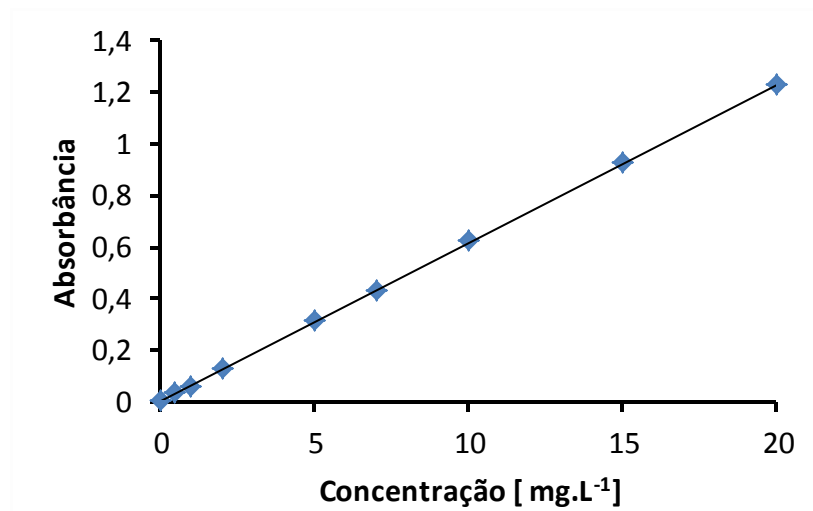


Figura A.1. Curva analítica para a quantificação de bisfenol A em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 225 nm.

Equação obtida: $y = 0,0616 X$; $R^2=0,9999$.

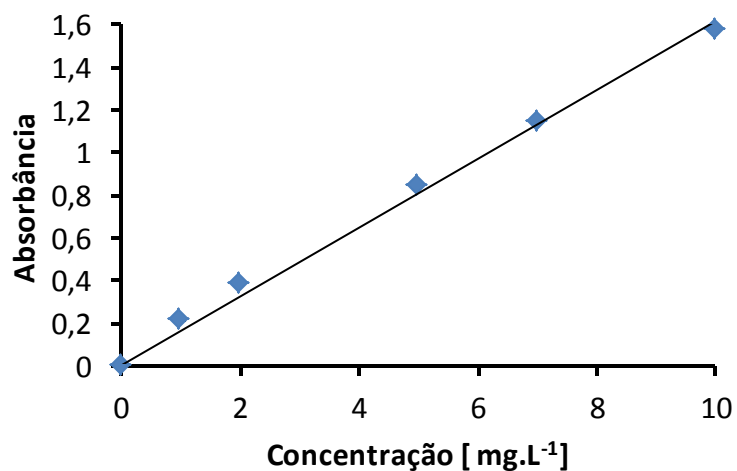


Figura A.2. Curva analítica para a quantificação de NO_3^- em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 200 nm.

Equação obtida: $y = 0,1622X$; $R^2=0,9944$.

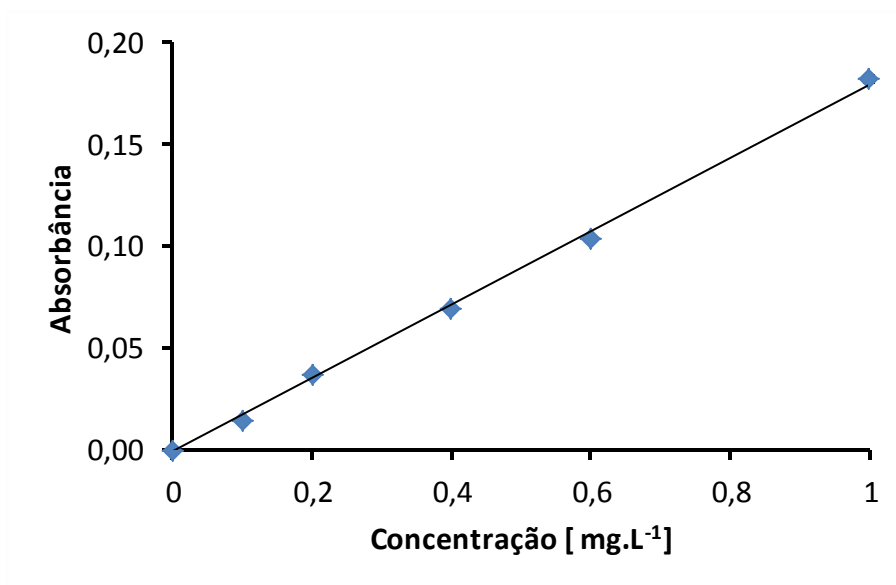


Figura A.3. Curva analítica para a quantificação de NH_4^+ em solução aquosa por espectrofotometria UV-VIS no comprimento de onda de 640 nm.

Equação obtida: $y = 0,179x$; $R^2 = 0,9981$.