

MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS NATURAIS PARA APLICAÇÃO NA ADSORÇÃO DE PESTICIDAS DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Data de aceite: 03/06/2024

Matheus de Godoy Souza

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR
<http://lattes.cnpq.br/6825787339049728>

Gessica Wernke

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR
<http://lattes.cnpq.br/952426578537336>

Quelen Letícia Shimabuku-Biadola

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR
<http://lattes.cnpq.br/6684113960760964>

Rosângela Bergamasco

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR
<http://lattes.cnpq.br/2031806059477046>

das zeólitas se destaca devido às suas propriedades, as quais estão intimamente relacionadas com a composição química e estrutural do material, o presente estudo visou a modificação de zeólitas naturais (ZN) de forma a aumentar sua capacidade de adsorção e assim o seu interesse industrial. A modificação proposta com permanganato de potássio e óxido de manganês aumentou a capacidade de adsorção do material (0,20 mg.L⁻¹), a cinética de adsorção entrou em equilíbrio com 6 h de ensaio, o pH natural da solução mostrou os melhores resultados (pH 7), a temperatura não apresentou influência na capacidade de adsorção.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção; Zeólita; Diuron.

MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITES FOR APPLICATION IN THE ADSORPTION OF PESTICIDES FROM CONTAMINATED WATER

ABSTRACT: The presence of emerging contaminants in water intended for treatment and consumption is quite common in Brazil. As far as pesticides are concerned, this scenario may worsen due to the recent authorization of the entry and use of pesticides in the Brazilian market.

RESUMO: A presença de contaminantes emergentes em águas destinadas ao tratamento e consumo é bastante recorrente no Brasil. No que tange aos defensivos agrícolas, esse cenário pode se agravar devido à recente autorização da entrada e uso de agrotóxicos no mercado brasileiro. Dentre as tecnologias de tratamento de água comumente utilizadas, pode-se citar o processo de adsorção, o interesse

Among the commonly used water treatment technologies is the adsorption process. Zeolites stand out due to their properties, which are closely related to the chemical and structural composition of the material. This study aimed to modify natural zeolites (ZN) in order to increase their adsorption capacity and thus their industrial interest. The proposed modification with potassium permanganate and manganese oxide increased the material's adsorption capacity (0.20 mg.L^{-1}), the adsorption kinetics reached equilibrium after 6 h of testing, the natural pH of the solution showed the best results (pH 7), and temperature had no influence on the adsorption capacity.

KEYWORDS: Adsorption; Zeolite; Diuron.

INTRODUÇÃO

O visível crescimento populacional e seu conseqüente aumento quanto à demanda e busca crescente de alimentos são os principais fatores que têm motivado o intenso uso de grandes quantidades de pesticidas nas plantações. A fim de garantir a prevenção e combate de pragas, bem como garantir maior produtividade, tem-se que muitas substâncias são utilizadas para eliminar formas de vida vegetal ou animal indesejáveis nas culturas agrícolas e na pecuária (Caldas, 2000).

Em função da constante presença de pesticidas de diversas classificações em ambientes, nota-se a iminente necessidade pela busca e desenvolvimento de novas tecnologias ligadas à inovação, visando melhorias dos sistemas de tratamento de água em decorrência do consumo de água cada vez maior pelos mesmos motivos apresentados anteriormente e pelo comprometimento da qualidade quanto aos recursos hídricos disponíveis à comunidade socioambiental (Pereira, 2012).

Inserido dentro desta grave situação, observa-se que a presença de resíduos de inúmeros contaminantes emergentes, como pesticidas, no meio ambiente tem provocado enorme preocupação para todos dos ecossistemas terrestre e aquático, causando diversos problemas de ordem ambiental e corroborando para o surgimento de doenças aos animais e seres humanos (Montagner, 2017).

Sendo assim, é válido ressaltar a importância em monitorar as águas subterrâneas, especialmente em áreas próximas às regiões agrícolas e locais que constituem fontes primárias de água potável. Muitos programas de monitoramento são efetuados com dezenas de compostos, o que aumenta o tempo e o custo das análises, dificultando sua operação (Fernandez, 1998).

O Diuron® [3 - (3,4-diclorofenil) -1,1- dimetiluréia] é um herbicida da família química feniluréia, utilizado em culturas de cana-de-açúcar e plantas como pré ou pós-emergência (Xu et al., 2013). Esse herbicida está associado a diversos problemas ambientais como contaminação de águas superficiais e subterrâneas principalmente através de escoamento agrícola (Deng et al., 2012). O principal produto gerado é a 3,4-dicloroanilina (3,4 DCA), de efeito acumulativo no ambiente (Salvestrini et al., 2002), não biodegradável (Romero et al., 2010).

Métodos convencionais e não convencionais são encontrados na literatura para a remoção desses contaminantes de águas de abastecimento. Embora diferentes abordagens tenham suas vantagens inerentes, a mais reconhecida é a adsorção, devido ao seu baixo custo e facilidade de operação, onde há diversos materiais disponíveis para serem utilizados como adsorventes (Moreira et al., 2018).

Dessa forma, considerando que a adsorção é uma alternativa extremamente interessante quanto à problemática, tem-se que tal operação tem sido objeto de estudo dos pesquisadores para proporem alternativas eficientes e viáveis no tratamento das águas contaminadas com pesticidas (Fonsêca, 2020). A eficiência do processo de adsorção está diretamente ligada à escolha do material adsorvente. Sendo assim, pesquisas têm sido direcionadas para o desenvolvimento e aplicação de adsorventes alternativos que sejam mais eficientes.

Os últimos anos foram marcados pelo crescente interesse no uso das zeólitas naturais, como a clinoptilolita, nos mais variados processos. As zeólitas naturais foram vastamente aplicadas em sistemas gasosos para a remediação da poluição atmosférica, remoção de compostos orgânicos voláteis e purificação e separação de gases. Já nos sistemas líquidos, as zeólitas são comumente aplicadas em processos de tratamento de água envolvendo a remoção de metais e materiais inorgânicos de corpos hídricos e em conversão catalítica, como o craqueamento (Alonso et al., 2017). Em sistemas voltados para o tratamento de águas, as zeólitas são utilizadas como filtros para retirada de contaminantes sólidos e como agentes de redução da dureza e remoção de nitrato, fosfato, amônia e metais, auxiliando também na redução da demanda química de oxigênio da água tratada (Li; Li; Yu, 2017).

Diante do exposto, o desenvolvimento de uma rota de modificação e funcionalização de zeólitas naturais contribui para o avanço da ciência e inovação tecnológica no que tange aos novos materiais para serem empregados em sistemas de tratamento de água. Essas modificações e funcionalizações podem ser realizadas por processos de troca iônica, impregnação de nanopartículas, tratamento químico ácido e alcalino, tratamento térmico e hidrotérmico e funcionalização com moléculas orgânicas. No entanto, as condições operacionais do processo de modificação e funcionalização devem ser avaliadas de forma a adequar as propriedades do material às propriedades desejadas para a sua aplicação. Na presente pesquisa, as zeólitas naturais e modificadas foram testadas para adsorção de pesticidas da água.

OBJETIVOS

Objetivo Geral

- Avaliar o processo de adsorção de pesticidas da água utilizando zeólitas modificadas.

Objetivos específicos

- Promover a modificação da superfície zeólita.
- Caracterizar os materiais obtidos.
- Avaliar a capacidade de remoção das zeólitas modificadas e comparar a eficiência de adsorção entre o zeólita natural e o zeólita modificada.
- Determinar a vida útil do material adsorvente.

MATERIAIS E MÉTODOS

Material Adsorvente

Durante as etapas feitas para este projeto de pesquisa, foram utilizadas amostras de zeólitas naturais do tipo ZN 600/425 fornecidas pela empresa Celta Brasil.

Preparação das Zeólitas

Ajuste granulométrico

O processo de preparação das zeólitas se inicia pela granulometria, ato de medir o tamanho das partículas que compõem a mistura (Zanotto; Bellaver, 1996). Sendo assim, a partir da determinação adequada das dimensões das partículas, cria-se uma condição extremamente positiva e favorável, a partir de suas condições de eficiência para a realização do processo de adsorção por parte do material. Para a realização desta etapa de preparação das zeólitas, contou-se com peneiras de diferentes granulometrias dispostas em um formato de coluna, onde as peneiras superiores foram as de maiores valores de granulometria e utilizou-se um agitador eletromagnético de peneiras. Por fim, em função de uma análise sobre granulometria, definiu-se que partículas com dimensões entre 600 e 425 μm seriam as mais convenientes aos nossos estudos.

Lavagem

Todo o material adsorvente passou por um processo de lavagem a partir do mesmo procedimento experimental realizado por inúmeras repetições para a remoção de todas as impurezas possíveis. Para isso, a princípio, adicionaram-se as zeólitas junto com água destilada aquecida em um béquer numa proporção de 1 g de adsorvente para 20 mL de água destilada para a razão sólido/líquido (Narin, 2010).

Na sequência, esta mistura foi colocada em um agitador eletromagnético a temperatura ambiente com auxílio de um “peixinho”, um pequeno instrumento com propriedades magnéticas com o intuito de auxiliar no processo de homogeneização e retirada das impurezas. Conforme ocorreu a agitação da mistura, pode-se notar que a água apresentou um aspecto visual sujo em função do acúmulo de impureza. Desse modo, para facilitar esta retirada de impurezas, a água foi trocada constantemente até que as zeólitas estivessem completamente limpas, ou seja, não liberando mais nenhuma sujeira.

Secagem

Para finalizar a etapa de preparação das zeólitas para os próximos testes de ensaios adsorção, estes materiais foram submetidos a um simples processo de secagem. Toda a quantidade de zeólitas lavadas foi colocada em um béquer e levada à estufa com circulação de ar sob condições de tempo e temperatura de 24h e 70 °C, respectivamente.

Modificação das Zeólitas Naturais

Modificação 1

Para a produção das zeólitas modificadas, foram colocadas em dois recipientes a massa de 5,0 g de zeólitas não modificadas. Foram preparadas duas soluções de brometo de cetiltrimetilamônio, uma de concentração 0,002 mol.L⁻¹ e outra de 0,02 mol. L⁻¹. Os dois frascos com as misturas de adsorvente e adsorvato foram colocados no Banho Dubnoff da marca QUIMIS® por 7h, a 150 rpm na temperatura de 25 °C (Fungaro e Borrely, 2012).

Após o processo, a água contida nos frascos foi removida deixando apenas as zeólitas modificadas. Em seguida, as zeólitas foram colocadas em cadinhos de porcelana devidamente rotulados e colocadas na estufa da marca Nova Ética a 50 °C por 18h.

Modificação 2

Para o processo de modificação 2, optou-se pela produção de óxido de grafeno e sua incorporação em zeólitas naturais. A síntese do óxido de grafeno foi realizada utilizando-se o método de Hummers modificado (Hummers, Offeman 1958; Kovtyukhova et al., 1999; Wernke et al., 2020). Este método é dividido em duas etapas, a pré-oxidação e a oxidação, descritas detalhadamente a seguir.

1º Etapa – Pré oxidação do grafeno

No processo da pré oxidação do grafeno foram utilizados pentóxido de fósforo (P_4O_{10}), grafite (C) e ácido sulfúrico (PA) (H_2SO_4). Inicialmente, foram adicionados 10 g de grafite e 36 mL de ácido sulfúrico em um balão de vidro. A solução foi homogeneizada com auxílio de um agitador magnético, utilizando uma rotação de 140-150 rpm por 15 min. Após a homogeneização, adicionou-se 5 g de pentóxido de fósforo à mistura. Em seguida, o balão com a solução foi colocado no interior de um béquer com 400 mL de água e mantido sob agitação de 30-150 rpm, lentamente foi adicionando 5 g de persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$).

Após esta etapa, o balão foi acoplado a um condensador e deixado sob agitação por um período de 5h, no banho com água destilada à temperatura de 80 °C. Após as 5h, retirou-se o balão do banho e despejou-se a solução do balão em um béquer com 4 L de água destilada, decantando a solução por um período de 12h. Na sequência, o material decantado foi filtrado com auxílio de uma bomba à vácuo, utilizando papel filtro qualitativo 14 μm e, posteriormente seco em estufa com circulação e renovação de ar (Sterilifer) por 12h, à 60 °C, obtendo-se então o grafeno pré-oxidado.

2º Etapa – Oxidação do grafeno

Na etapa da oxidação do grafeno utilizou-se 1 g de grafeno pré oxidado e 18 mL de ácido sulfúrico P.A., homogeneizados à 160 rpm em um agitador (GOstirrer/ MS-H-Pro). Após a estabilização da temperatura a 35 °C, adicionou-se 3 g de permanganato de potássio ($KMnO_4$) mantendo a agitação por 2h.

Após 2h sob agitação o erlenmeyer foi disposto em um banho de gelo e, em seguida, adicionou-se 46 mL de água deionizada utilizando um conta-gotas para que a temperatura não ultrapassasse 50 °C. A solução permaneceu em agitação por 2h à 180 rpm. Na sequência adicionou-se 140 mL de água deionizada e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) (30%). Homogeneizou-se a mistura e verteu-se a solução de 250 mL de ácido clorídrico (HCl) (10%). A solução foi mantida em repouso por 24h para que as partículas sólidas decantassem.

Após a decantação o sobrenadante foi descartado e iniciou-se a centrifugação à 4000 rpm, por um período de 20 min. O processo de centrifugação foi realizado por seis vezes, sendo que, após cada etapa, o sobrenadante era descartado e adicionava-se novamente água deionizada. Este processo foi repetido até se atingir pH próximo a 7.

Ao final do processo de centrifugação, o sólido obtido foi acomodado em placas de petri de forma homogênea e secas em estufa com circulação e renovação de ar (Sterilifer) por um período de 12h, à 60 °C, obtendo-se assim o óxido de grafeno.

Modificação 3

Para o processo de modificação 3, optou-se pela utilização da zeólita comercial modificada com ferro enviada pela empresa Celta Brasil.

Modificação 4

Para a modificação da ZN foi utilizado permanganato de potássio (KMnO₄) e sulfato de manganês (MnSO₄). Colocou-se 1 g de ZN em contato com 50 mL de solução de permanganato de potássio (100 mg.L⁻¹), em shaker orbital sob agitação em 100 rpm, por 24h, na sequência, 0,7 µL da solução de sulfato de manganês (2,4 mg.L⁻¹) foi acrescentado, permanecendo sob agitação por 24h, após esse período o material foi lavado e seco em estufa em 80 °C, por 24h.

Caracterização dos Materiais

Fluorescência de raios-X (FRX)

A fluorescência de raios-X (FRX) é utilizada como uma análise de caracterização a fim de caracterizar a composição química de materiais de interesse, como: sólidos, líquidos, pastas e pós soltos. Tal técnica possui diversas aplicações práticas, porém todas voltadas a um aspecto mais analítico das próprias espécies químicas envolvidas, tais como: (KRAAY, 1958), vidros (BANKS et al, 1963), jade (HALL, 1964) e pigmentos (Gettens; Fitzhugh, 1966).

Difratometria de Raios-X (DRX)

A Difratometria de Raios-X (DRX) é uma técnica diretamente ligada à descoberta dos raiosX (Souza; Bittencourt, 2008). Tal prática junto com estudos e interpretações auxiliares dá a possibilidade de qualificar e verificar a composição natural das partículas que compõem toda a estrutura porosa do material a ser analisado, tudo isso com altas precisões.

Potencial Zeta

Tal caracterização tem a capacidade de medir as interações atrativas e repulsivas entre as cargas das partículas que estão em suspensão, dessa forma, tem-se que o potencial zeta está relacionado com a estabilidade eletrostática das moléculas (Becker; Santos, 2020). Sendo assim, pode-se realizar, a partir dos resultados obtidos, uma análise interessante sobre as interações entre materiais adsorvente e adsorvato.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O processo de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) pode ser entendido análise microestrutural e uma metodologia que demonstra um grande avanço quanto ao desenvolvimento técnico-científico, isso pelo seu objetivo em estabelecer a conexão necessária entre as propriedades que as substâncias apresentam em suas aplicações práticas com suas imperfeições, formas, dimensões e diversos outros aspectos ligados à superfície das partículas que compõem este material, tudo feito com uma enorme resolução e qualidade (Da Costa, 2016).

Ensaio de Adsorção

Testes preliminares

Foram realizados testes preliminares com diferentes contaminantes (2,4-D, atrazina e diuron) para testar a capacidade de adsorção dos adsorventes produzidos. Amostras dos adsorventes (0,03 g), foram colocados em contato com 25 mL de solução dos contaminantes (2,4-D, atrazina e diuron, separadamente), em uma concentração aproximada de 100 mg.L⁻¹ cada, permanecendo sob agitação em shaker orbital, em 150 rpm, a 25 °C por 24h.

Com o adsorvente que apresentou a maior capacidade de adsorção em relação a um dos contaminantes testados, foi realizado o estudo de adsorção.

Teste da Influência do pH

Para este teste foi preparada uma solução de concentração de 100 mg.L⁻¹, em cada frasco foram adicionados 25 mL da solução do herbicida Diuron. Para o ajuste do pH em 4, 7 e 10, foram adicionadas soluções de HCl 0,5 mol.L⁻¹ e NaOH 0,1 mol.L⁻¹. Os valores de pH foram aferidos com um medidor de pH da marca Thermo Scientific modelo Orion VersaStar.

Os frascos com as soluções de pH controlado e com zeólitas foram colocados em shaker orbital por 6 horas a 150 rpm e 25 °C. Após a agitação, a concentração de cada solução foi medida pelo espectrofotômetro da marca HACH modelo DR5000, no comprimento de 247 nm.

Cinética de adsorção

Para os ensaios cinéticos, uma solução de diuron de 100 mg.L⁻¹ foi preparada, em cada frasco foram colocados 25 mL da solução e 0,03 g do material adsorvente e mantidos sob agitação em shaker orbital, com 150 rpm e 25 °C, as amostras foram retiradas em intervalos de tempos pré-determinados, até atingir o equilíbrio.

Dessa forma, com os resultados obtidos pelas leituras do espectrofotômetro da marca HACH modelo DR5000 operando no comprimento de onda de 247 nm, para as concentrações finais para os diferentes intervalos de tempo, foram calculados os parâmetros de capacidade adsorptiva (qe) e porcentagem de remoção para cada amostra.

$$qe = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad \text{(Equação 1)}$$

Onde, qe = capacidade de adsorção (mg/g); C_i = concentração inicial (mg/L); C_e = concentração final, após o processo de adsorção (mg/L); V = volume da solução (L); m = massa de adsorvente (g).

Isoterma de adsorção

Foram preparadas soluções de diuron® de concentrações iniciais de 10-100 mg.L⁻¹. Em cada frasco adicionou-se 0,03 g de zeólita modificada (ZM) e as soluções foram colocadas no shaker para agitar por 6h a 25 °C e 150 rpm. Após a agitação, as amostras foram coletadas e as suas concentrações foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

Fluorescência de raios-X (FRX)

De acordo com o tipo de zeólita ZN 600/425 estudado e escolhido como material adsorvente durante todo o projeto de pesquisa, tem-se, que tal análise pôde ser feita seguindo a metodologia de caracterização de fluorescência de raios-X, em função de uma faixa de granulometria de 400 a 1.000 nm. As composições químicas para cada substância para este material estão apresentadas abaixo, na Tabela 1.

Ensaio	Valor obtido
Perda ao fogo	10,76%
SiO ₂	68,47%
Al ₂ O ₃	10,98%
Fe ₂ O ₃	1,77%
TiO ₂	0,23%
CaO	2,78%
MgO	0,78%
Na ₂ O	1,79%
K ₂ O	1,80%
MnO	0,07%
P ₂ O ₅	0,07%
ZnO	<0,01%
CuO	<0,01%

Tabela 1 – Porcentagens para as substâncias químicas na análise FRX para ZN 600/425.

Fonte: Celta Brasil.

Dessa forma, pôde-se analisar valores interessantes para o óxido de alumínio (Al₂O₃) em função da presença de alcinha de Aluminossilicatos, porém, nitidamente, a substância que mais se destaca é o óxido de silício (SiO₂).

Difratometria de Raios-X (DRX)

A partir dos objetivos e metodologia deste teste de caracterização, foram anotados e analisados os parâmetros quanto à estrutura cristalina das zeólitas ZN 600/425, sendo possível comentar que em uma partícula unitária do material, o ângulo é formado pela difração de um raio incidente, observado graficamente na Figura 1.

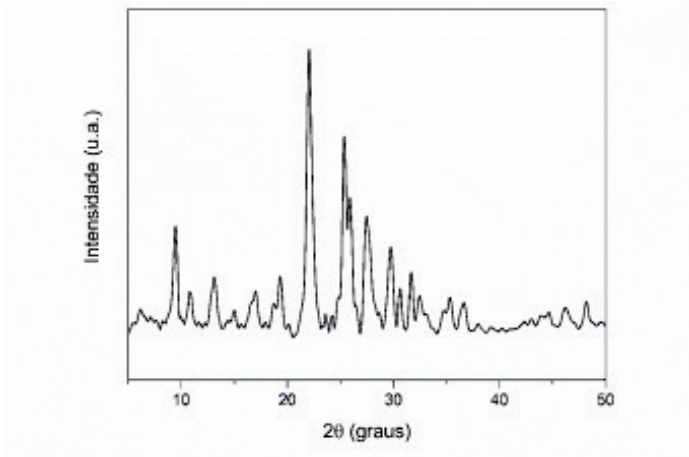


Figura 1 – Gráfico da relação entre a Intensidade (u.a) e 2θ (graus) para a zeólita ZN 600/425.

Fonte: autor.

Como resultado, observa-se que os maiores picos quanto a intensidade pertencem ao intervalo de 20 a 30 graus.

Potencial Zeta

O teste para o potencial zeta do adsorvente ZN 600/425 é uma caracterização feita com auxílio do equipamento pHmetro (ORP 220V – Hanna). A partir dos resultados obtidos, foi possível organizar um gráfico relacionando, no eixo das ordenadas, o potencial zeta, em mV, e o pH, no eixo das abscissas, presente na Figura 2.

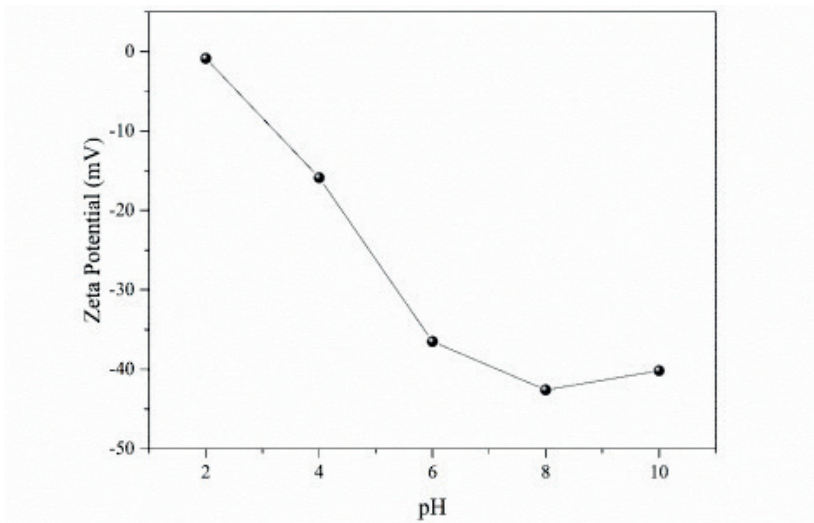


Figura 2 – Gráfico para a relação entre o Potencial Zeta (mV) e o pH para a zeólita ZN 600/425.

Fonte: autor.

Em função dos dados presentes no gráfico, notou-se maiores variações quanto à diferença de potencial zeta em função dos maiores valores de pH, ou seja, quanto mais alcalina a solução se apresentar, tal fato pôde ser comprovado graficamente por um declive da curva para um aumento do pH. Concluindo esta caracterização, vê-se que devido a maior diferença negativa de potencial zeta para um elevado nível de basicidade, as partículas apresentaram maior atração eletrostática às cargas positivas.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de microscopia eletrônica necessária para discussão e interpretação dos resultados desta metodologia foi realizada pelo COMCAP – UEM para o material zeolítico utilizado durante este projeto de pesquisa.

As análises superficiais foram feitas para as zeólitas naturais ZN 600/425, a seguir seguem as Figuras 3, 4, 5, 6 e 7, as quais estão apresentando microscopicamente toda a estrutura superficial do adsorvente em questão em diferentes níveis de ampliação.

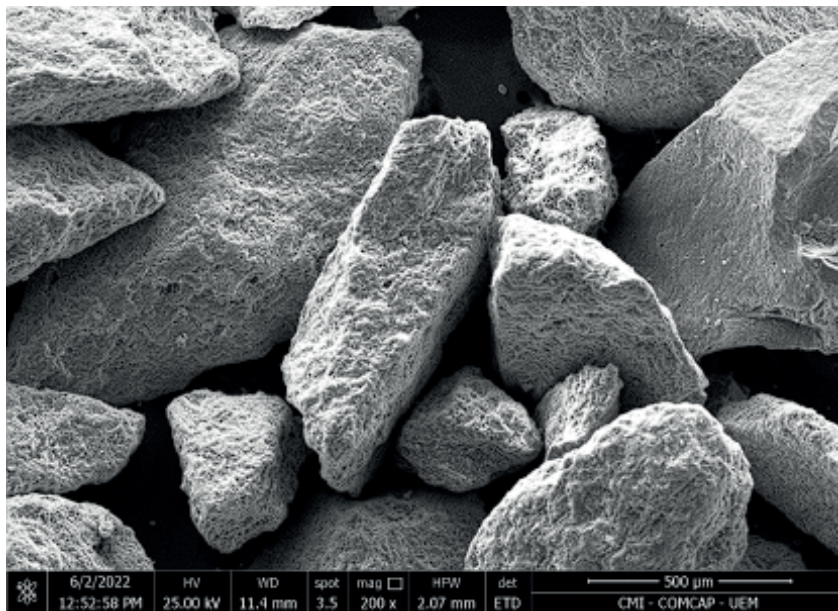


Figura 3 – Microscopia Eletrônica de Varredura realizada para a zeólita natural ZN 600/425 ampliada em 200x.

Fonte: autor.

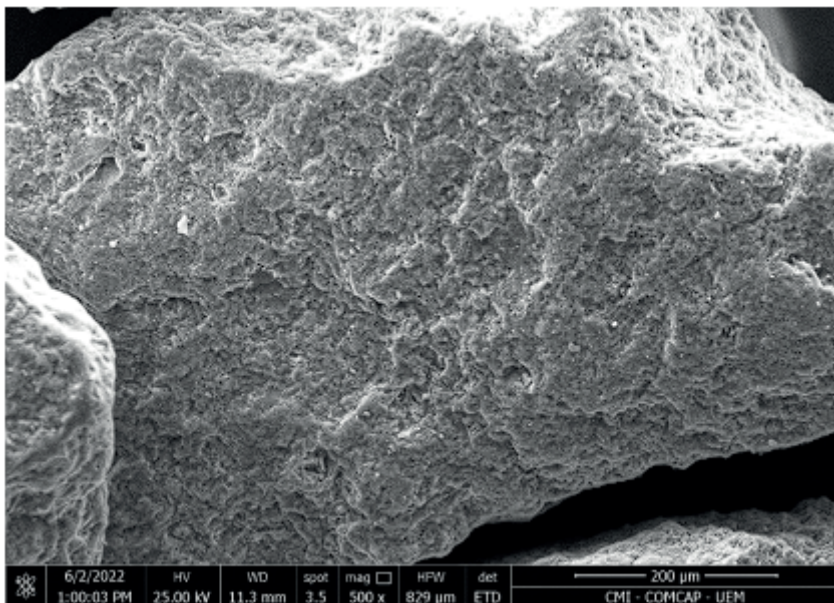


Figura 4 – Microscopia Eletrônica de Varredura realizada para a zeólita natural ZN 600/425 ampliada em 500x.

Fonte: autor.

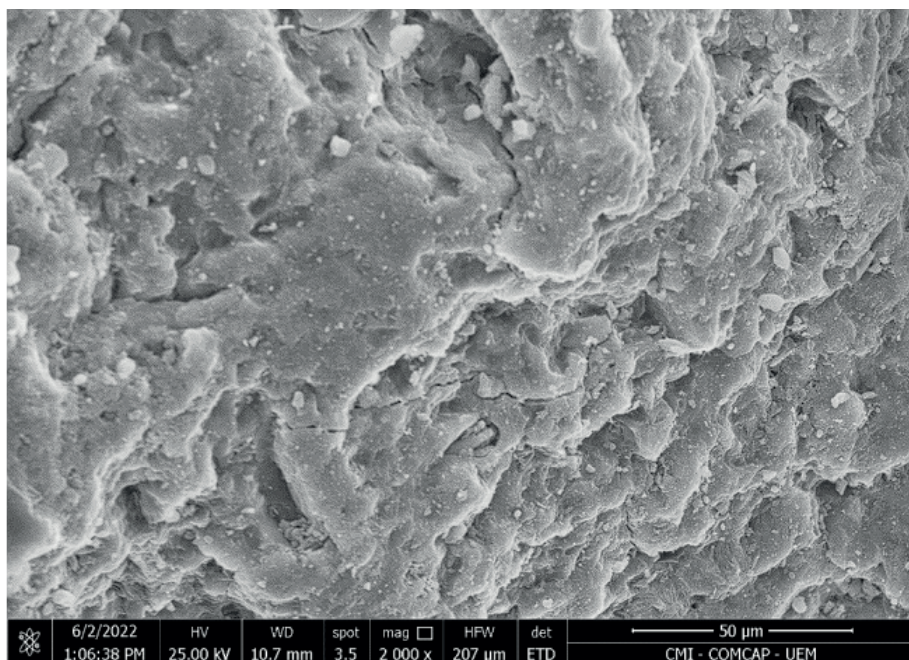


Figura 5 – Microscopia Eletrônica de Varredura realizada para a zeólita natural ZN 600/425 ampliada em 2.000x.

Fonte: autor.

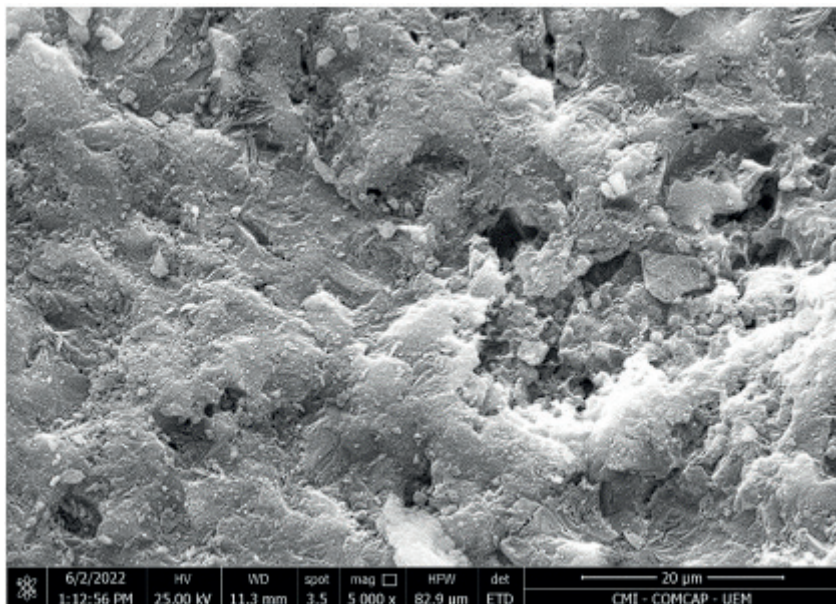


Figura 7 – Microscopia Eletrônica de Varredura realizada para a zeólita natural ZN 600/425 ampliada em 10.000x.

Fonte: autor.

Em relação à estrutura cristalina, pode-se, a partir das imagens capturadas, validar toda a caracterização sobre o adsorvente. É possível notar que sua estrutura cristalina porosa é caracterizada pela presença de cavidades tridimensionais pequenas e irregulares, com isso, há uma grande facilidade para as trocas de cátions entre os próprios sítios intercrystalinos e as soluções aquosas sobre as quais estes minerais estão submetidos (Magalhães, 2022), convergindo para o grande potencial adsorptivo característicos destes minerais.

Ensaio de Adsorção

Testes Preliminares - Zeólita natural

Os ensaios preliminares de adsorção realizados com a zeólita sem a modificação não apresentaram resultados satisfatórios, pois não houve adsorção dos contaminantes (2,4-D, atrazina e diuron). Assim, tornou-se necessário a realização de processos de modificação, para melhorar a eficiência de adsorção.

Testes Preliminares - Zeólita modificadas – Modificação 1, Modificação 2 e Modificação 3

Os ensaios preliminares de adsorção realizados com a Modificação 1, 2 e 3 não apresentaram resultados satisfatórios, pois não houve adsorção dos contaminantes (2,4-D, atrazina e diuron).

Com a negativa de cada modificação (as modificações foram testadas separadamente), tornou-se necessário retornar a pesquisa de referências bibliográficas, com diferentes processos de modificação, para se alcançar o objetivo do projeto.

Zeólita modificadas – Modificação 4

Os ensaios preliminares de adsorção realizados com a Modificação 4 apresentaram resultados de adsorção para o contaminante diuron. Dessa forma, o estudo de adsorção foi realizado com as zeólitas naturais modificadas com permanganato de potássio (KMnO₄) e sulfato de manganês (MnSO₄). Nas Figuras 8a e 8b são mostrados a cinética de adsorção do herbicida Diuron.

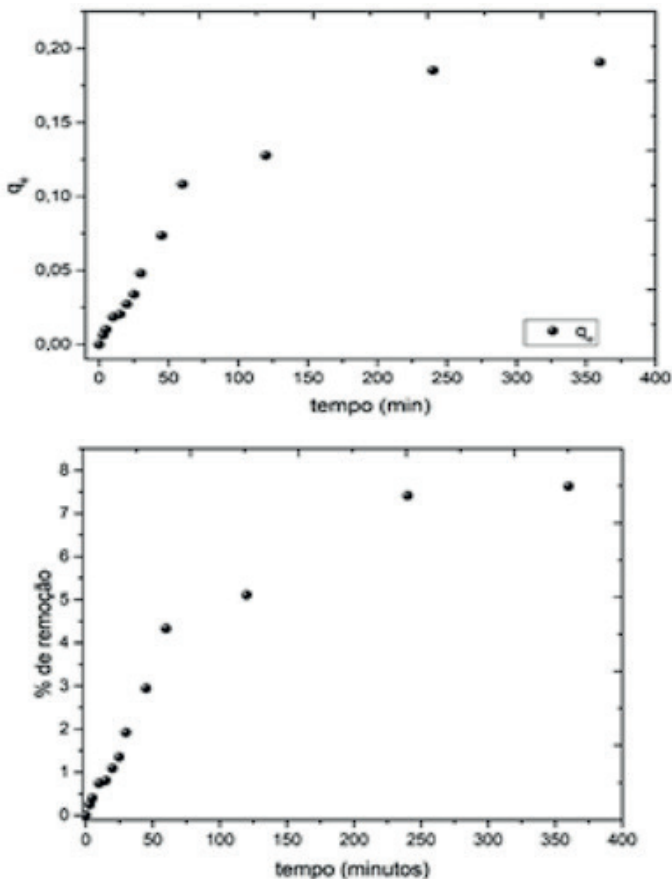


Figura 8 – Cinética adsorção a) em relação ao q_t b) em relação a porcentagem de remoção

Na Figura 8, pode observar que a remoção do herbicida Diuron® ocorreu mais rapidamente no início do processo e depois diminuiu ao longo do tempo até alcançar o equilíbrio aos 400 min, apresentando uma capacidade de adsorção de 0,20 mg g⁻¹ correspondente a 7,63% de remoção do herbicida. Esse comportamento é justificado pelo grande número de sítios na superfície disponíveis na zeólita inicialmente.

Na Figura 9, observa-se a alteração do pH 4,7 e 10 da solução do herbicida, já a Figura 10 apresenta os dados de equilíbrio experimentais da isoterma obtidos pela zeólita modificada na remoção do herbicida Diuron® nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

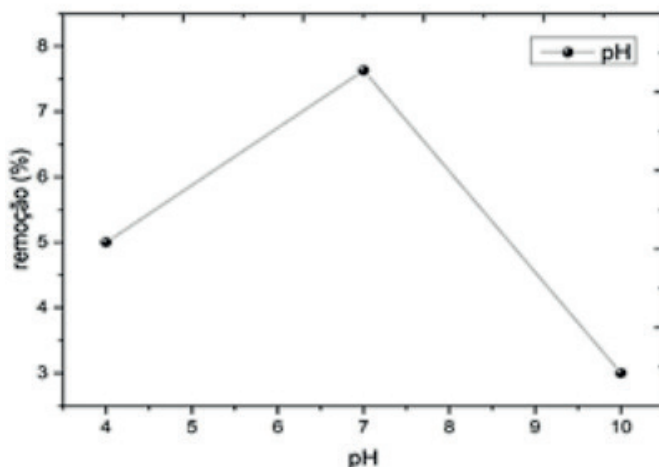


Figura 9 – Efeito do pH 4,7 e 10

Em pH neutro ocorreu uma maior porcentagem de remoção do herbicida. O qual contribui significativamente no processo de adsorção, por não necessitar de ácido ou base para correção do mesmo em solução aquosa. Deng et al., (2012) obtiveram resultados similares em pHs neutro e básico para remoção do Diuron® em soluções aquosas com pH de 3 a 10 utilizando como adsorvente nanotubos de carbono, sendo que, a capacidade de adsorção foi mais elevada a pH 7. Segundo Deng (2012) este fenômeno pode ser explicado através da comparação do pH da solução, quando a solução ocorre em condições básicas, as espécies neutras do Diuron® são dominantes e a carga de superfície do adsorvente se ligam, e quando o herbicida se polariza ele pode adquirir cargas que se atraem com o adsorvente ocorrendo uma atração eletrostática.

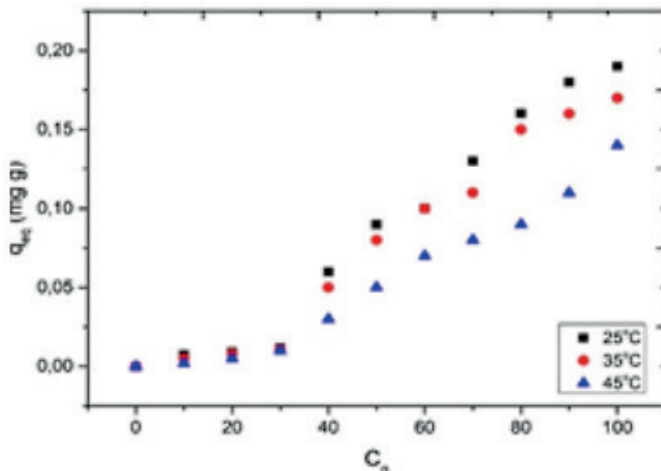


Figura 10 – Isoterma nas T. 25,35 e 45 oC.

A isoterma apresentada pela Figura 10 nota-se que nas temperaturas de 25 e 35 °C foi obtido comportamento similar de remoção do herbicida, entretanto em 45°C houve menor remoção do herbicida utilizando a ZM.

CONCLUSÕES

Os ensaios de adsorção iniciais não apresentaram resultados satisfatórios, sendo necessário outros processos de modificação da superfície das zeólitas. Para então, dar sequência ao estudo de determinação do, pH, isoterma e cinética de adsorção. A modificação da zeólita natural proposta aumentou a capacidade de adsorção quando comparada a zeólita natural (de 0 mgL⁻¹ para 0,20 mgL⁻¹), no entanto, os índices de remoção não foram satisfatórios. Para pesquisas futuras, propõe-se investigar outros métodos de modificação.

Vale dizer que a dificuldade em encontrar uma modificação que apresentasse eficiência na adsorção atrasou a pesquisa, outro ponto foi os problemas com o funcionamento do equipamento espectrofotômetro, por um certo período passou por manutenção e foi necessário a compra de outro equipamento. Dessa forma, a caracterização da zeólita modificada e os testes para a determinação do tempo de vida útil não foram realizados, em tempo hábil para inclusão no relatório final.

AGRADECIMENTOS

À Fundação Araucária de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Estado do Paraná, pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- ALONSO, A. et al. Critical review of existing nanomaterial adsorbents to capture carbon dioxide and methane. *Science of the Total Environment*, v. 595, p. 51–62, 2017.
- BECKER, G.; SANTOS FRANTZ, T.; SILVEIRA DA COSTA, J.; FEITOSA FRANCO, A.; ANTONIO DE ALMEIDA PINTO, L.; ROBERTO CADAVAL JR, T. Estudo do Potencial Zeta na coagulação/floculação de suspensões de Caulim. *Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, v. 10, n. 2, 3 mar. 2020.
- BANKS, M.S.; HALL, E.T. X-ray fluorescent analysis in archaeology: the 'milliprobe'. *Archaeometry*, v. 6, p. 31-36, 1963.
- CALDAS, E.; SOUZA, L. C. de. Avaliação de risco crônico da ingestão de resíduos de pesticidas na dieta brasileira. *R. Saúde Pública, São Paulo*, v.34, n. 5, p. 529-537, 2000.
- DA COSTA, F. R. T. Microscopia Eletrônica de Varredura: potencialidades e aplicações. Universidade Estadual do Maranhão, p.14-15, 16 ago. 2016.
- DENG, Jing; SHAO, Yisheng; GAO, Naiyn.; DENG, Yang; TAN, Chaoqun; ZHOU, Shiqing; HU, Xuhao. Multiwalled carbon nanotubes as adsorbents for removal of herbicide diuron from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, v. 193, p. 339-347, 2012.
- FERNANDEZ-ALBA, A. R.; AGUERA, A.; CONTRERAS, M.; TEÑUELA, G.; FERRER, I.; BARCELÓ, D. Comparison of various sample handling and analytical procedures for the monitoring of pesticides and metabolites in ground waters. *J. Chromatography A*, v. 823, n. 12, p. 3547-3557, 1998.
- FONSÊCA, Mateus Cottorello. Avaliação da Adsorção de Fármacos presentes em Amostras Aquosas usando Biocarvão de Bagaço de Cana-de-Açúcar. Araraquara-SP, p.17-22, fev. 2020.
- FUNGARO, D. A.; BORRELY, S. I. Síntese e Caracterização de Zeólita de Cinzas de Carvão Modificada por Surfactante Catiônico. Scielo.
- GETTENS, R.J.; FITZHUGH, E. West. Azurite and Blue Verditer. *Studies in Conservation*, [v.]11, p. 54-61, 1966.
- HALL, E.T.; BANKS, M.S.; STERN, J.M. Uses of X-ray Fluorescence Analysis in Archaeology. *Archaeometry*, [v.] 7, p. 84-89, 1964.
- LI, Y.; LI, L.; YU, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem*, v. 3, p. 928–949, 2017.
- KRAAY, C.M. The Composition of electrum coinage. *Archaeometry*, [v.] 1, p. 21-23, 1958.
- MAGALHÃES, B. S.; PEREIRA, G. C.; CAMPOS, D. V. B. Quantitative analysis of ammonia adsorption using zeolites. *Brazilian Journal of Development*, Curitiba, v.8, n.5, p. 33189-33199, may., 2022. 21
- MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C.; ACAYABA, R. D. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim. Nova*, Vol. 40, No. 9, 1094-1110, 2017.
- MOREIRA, I. S. et al. Biodegradation of Diclofenac by the bacterial strain *Labrys portucalensis* F11. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 152, p. 104-113, 2018.

NARIN, G.; ALBAYRAK C. B.; and ULKU S. "Antibacterial and Bactericidal Activity of Nitric Oxide-Releasing Natural Zeolite". *Applied Clay Science* 50, no. 4 (Dec 2010): 560-68.

PEREIRA, Marcelo Leite. Ativação de zeólita natural para preparação de floculante utilizado em tratamento de água. Anápolis-GO, p. 16-17, jan. 2012.

ROMERO, Arturo; SANTOS, Aurora; VICENTE, Fernando; GONZÁLEZ, Concepción. Diuron abatement using activated persulphate: effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*, v. 162, n. 1, p. 257-265, 2010.

SALVESTRINI, Stefano; DI CERBO, Paola; CAPASSO, Sante. Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, v. 48, n. 1, p. 69-73, 2002.

SANTOS, L. H. M. L. M.; GROS, M.; RODRIGUEZ-MOZAZ, S.; et al. Contribution of hospital effluents to the load of pharmaceuticals in urban wastewaters: identification of ecologically relevant pharmaceuticals. *The Science of the total environment*, v. 461-462, p. 302-16, 2013.

XU, Huanzhi; LU, Ading; YU, Hao; SUN, Jingya; SHEN, Ming. Distribution of Diuron in Coastal Seawater and Sediments from West Sea Area of Zhoushan Island. *Open Journal of Marine Science*, v. 3, n. 03, p. 140, 2013.

ZANOTTO, D.L.; BELLAVER, C. Método de determinação da granulometria de ingredientes para uso em rações de suínos e aves. Comunicado Técnico EMBRAPA – Suíno e Aves. CT 215. 1996. p. 1-5