

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

Matheus de Godoy Souza (PIBIC/CNPq/FA/UEM), Gessica Wernke, Quelen Letícia Shimabuku-Biadola, Rosangela Bergamasco (Orientador). E-mail: ra118886@uem.br

Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Maringá, PR.

Área e subárea do conhecimento: Engenharia Química /Tecnologia Química.

Palavras-chave: Adsorção; Zeólita; Diuron.

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 na zeólita 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 ($0,20 \text{ mg.L}^{-1}$), a cinética de adsorção entrou em equilíbrio com 6h de ensaio, o pH natural da solução mostrou os melhores resultados (pH 7), a temperatura não apresentou influência na capacidade de adsorção.

INTRODUÇÃO

Os contaminantes emergentes são substâncias tóxicas presentes na água que não podem ser removidos por meios de tratamentos convencionais, os efeitos destas substâncias no meio ambiente e nos seres vivos representam riscos à saúde humana (Fontes, 2019; Acayaba, 2017).

Dentre os contaminantes emergentes estão os agrotóxicos, que são muito utilizados na agricultura, visto que o Brasil é o país que mais os consome em valores brutos. Inevitavelmente efluentes são contaminados, sendo encontrados pesticidas nas águas dos rios, águas subterrâneas e de abastecimento público (Perez, 2022).

Cientistas brasileiros estudam há anos suas consequências e possíveis métodos de remoção (Fontes, 2019). Diante disso, o estudo em questão tem como objetivo estudar a modificação da zeólita natural (ZN), visando um aumento na capacidade de adsorção para remoção do herbicida Diuron[®].

MATERIAIS E MÉTODOS

Material Adsorvente

Para este projeto de pesquisa foram utilizadas amostras de ZN fornecida pela empresa Celta Brasil. Para o ajuste de granulometria contou-se com peneiras da Série Tyler, definindo-se a granulometria do material com dimensões entre 600 e 425 μm . Todo o material adsorvente passou por um processo de lavagem com água destilada aquecida, em um béquer numa proporção de 1 g de adsorvente para 20 mL de água destilada. A água foi trocada constantemente até que as ZN estivessem completamente limpas, posteriormente foram secas em estufa a 70°C por 24h.

Modificação da Zeólita Natural

Para a modificação da ZN foi utilizado permanganato de potássio (KMnO_4) e sulfato de manganês (MnSO_4). 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 ($2,4 \text{ mg.L}^{-1}$) foi acrescentado, permanecendo sob agitação por 24h, após este período o material foi lavado e seco em estufa em 80°C por 24h, resultando no material zeólita modificada (ZM).

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 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. 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 as zeólitas modificadas foram colocados em shaker orbital por 6h, 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, no comprimento de onda de 247 nm, para as concentrações finais para os diferentes intervalos de tempo, foram calculados os parâmetros de capacidade adsortiva (q_e) e porcentagem de remoção para cada amostra.

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

Onde, q_e = capacidade de adsorção; C_i = concentração inicial (mg.L^{-1}); C_e = concentração final (mg.L^{-1}); V = volume da solução (L); m = massa de adsorvente (g).

Isoterma de adsorção

Foram preparadas soluções de Diuron® de concentrações iniciais de 10 à 100 mg.L^{-1} . Em cada frasco adicionou-se 0,03 g de 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

Na Figura 1 é mostrada a cinética de adsorção do herbicida Diuron®, em função da capacidade de adsorção e porcentagem de remoção.

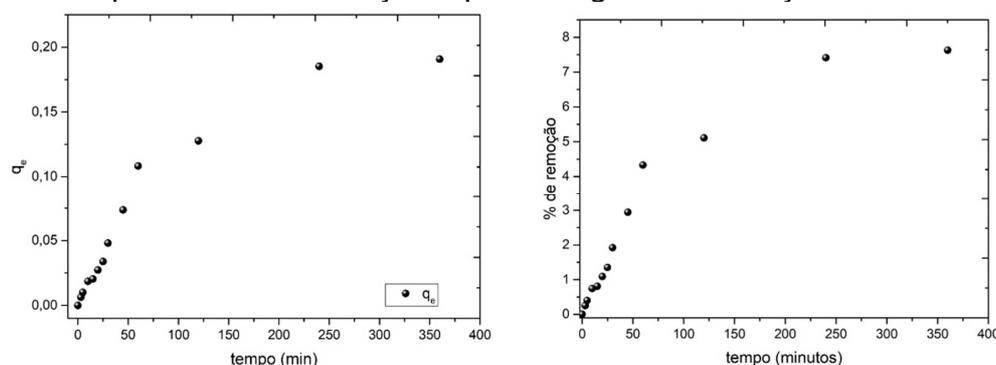


Figura 1 – Cinética de adsorção do Diuron.

Na Figura 1 observa-se que a remoção do herbicida Diuron® ocorreu rapidamente no início do processo e depois diminuiu ao longo do tempo até alcançar o equilíbrio em 400 min, apresentando uma capacidade de adsorção de $0,20 \text{ mg g}^{-1}$, correspondente a 7,63% de remoção do herbicida. Esse comportamento é justificado pelo grande número de sítios na superfície disponíveis na ZM inicialmente.

Na Figura 2, observa-se o efeito do pH (4,7 e 10) da solução do herbicida na remoção do mesmo, já a Figura 3 apresenta os dados da isoterma obtidos com as ZM na remoção do herbicida Diuron® nas temperaturas de 25, 35 e 45°C.

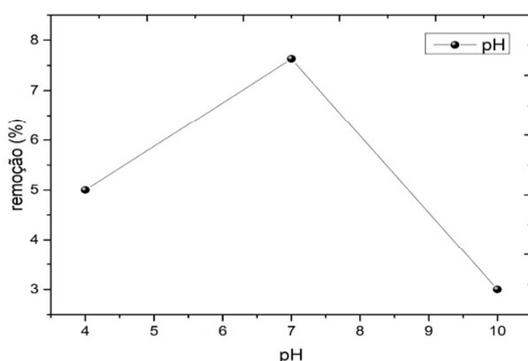


Figura 2 – Efeito do pH 4,7 e 10.

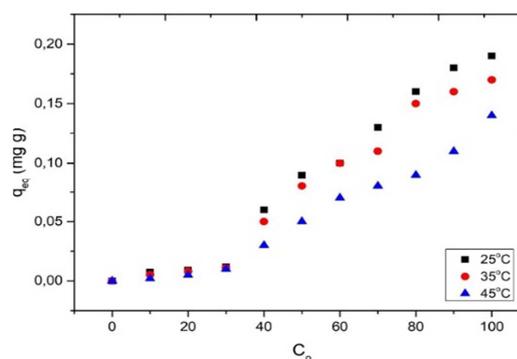


Figura 3 – Isoterma nas T. 25, 35 e 45 °C.

Em pH neutro ocorreu uma maior porcentagem de remoção do herbicida, o que contribuiu significativamente no processo de adsorção, por não ser necessário a adição de reagentes para controle do mesmo. 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. 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.

Na isoterma apresentada pela Figura 3 nota-se que nas temperaturas de 25 e 35°C foram obtidos comportamentos similares de remoção do herbicida, entretanto em 45°C houve menor remoção do herbicida utilizando a ZM.

CONCLUSÕES

A modificação proposta para se obter a ZM aumentou a capacidade de adsorção quando comparada a ZN (de 0 mg.L⁻¹ para 0,20 mg.L⁻¹), no entanto, os índices de remoção não foram satisfatórios. Para pesquisas futuras, propõe-se investigar outros métodos de modificação.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- ACAYABA, R. D.; MONTAGNER, C. C.; VIDAL, C. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. **SciELO**, Química Nova, v. 40, n. 9, p. 1094-1110, abr./jul. 2017.
- PEREZ, C. Por que é preciso esclarecer a questão dos agrotóxicos no Brasil? **Forbes**, 17 dez. 2022.
- FONTES, H. Difíceis de remover, fármacos, cosméticos e outros compostos contaminam recursos hídricos. **Jornal da USP**, 24 jul. 2019. Disponível em: <https://jornal.usp.br/ciencias/ciencias-ambientais/dificeis-de-remover-farmacos-cosmeticos-e-outras-compostos-contaminam-recursos-hidricos/>. Acesso em: 24 ago. 2023.
- CHEN, J.; SILVA, M. R. Graphene-oxide loading on natural zeolite particles for enhancement of adsorption properties. **Royal Society of Chemistry**, RSC Advances, v. 8, n. 10, p. 4589-4597, jan. 2019/jan. 2020.
- 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.

32º Encontro Anual de Iniciação Científica
12º Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior



23 e 24 de Novembro de 2023