

## Remoção do imidacloprido em solução aquosa por adsorção utilizando cinza da casca do arroz

### Removal of imidacloprid from aqueous solution by adsorption using rice husk ash

Mônica Aparecida Pereira<sup>1</sup>, Ana Paula Pereira de Oliveira<sup>2</sup>, Lucila Adriani de Almeida Coral<sup>3</sup>

#### RESUMO

O imidacloprido é um pesticida vastamente utilizado no combate de pragas e em decorrência da sua solubilidade, ambientes aquáticos são amplamente contaminados. A adsorção é um método eficaz e economicamente viável para a remoção deste contaminante e a cinza da casca do arroz (CCA) mostra-se um potencial bioissorvente. Este trabalho teve como finalidade avaliar a remoção do imidacloprido em solução aquosa utilizando a CCA. Inicialmente, foram realizados ensaios de caracterização do material, e em seguida estudos cinéticos. Para os ensaios cinéticos utilizou-se solução de imidacloprido em concentração inicial de 2 mg L<sup>-1</sup>, dosagem de adsorvente de 1 g L<sup>-1</sup> e tempo de contato de 60 horas. Os dados obtidos foram aplicados em modelos cinéticos lineares e não lineares de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem. Na caracterização, verificou-se que a CCA possui poros e rugosidades em sua superfície e área superficial igual a 56,78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Verificou-se que o processo de adsorção se adequou melhor ao modelo de pseudo-segunda ordem, atingindo o tempo de equilíbrio em 48 horas com 94% de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio de 1,81 mg g<sup>-1</sup>. Assim, foi possível observar que a CCA se mostrou eficiente na remoção do imidacloprido nas condições avaliadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** Bioissorvente; pesticida; remoção.

#### ABSTRACT

Imidacloprid is a pesticide widely used to combat pests, and due to its solubility, aquatic environments are widely contaminated. Adsorption is an effective and economically viable method for removing this contaminant, and rice husk ash (CCA) is a potential biosorbent. This work aimed to evaluate the removal of imidacloprid in aqueous solution using CCA. Initially, material characterization tests were carried out, followed by kinetic studies. For the kinetic tests, an imidacloprid solution was used at an initial concentration of 2 mg L<sup>-1</sup>, an adsorbent dosage of 1 g L<sup>-1</sup> and a contact time of 60 hours. The data obtained were applied to linear and non-linear kinetic models of pseudo-first and pseudo-second order. In the characterization, it was found that the CCA has pores and roughness on its surface and a surface area equal to 56.78 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. It was found that the adsorption process best suited the pseudo-second-order model, reaching the equilibrium time in 48 hours with 94% removal and an equilibrium adsorption capacity of 1.81 mg g<sup>-1</sup>. Thus, it was possible to observe that CCA efficiently removed imidacloprid under the conditions evaluated.

**KEYWORDS:** biosorbent; pesticide; removal.

## INTRODUÇÃO

A presença de pragas nas lavouras e a resistência desses insetos às classes de inseticidas convencionais, permitiu que uma nova classe de pesticidas se mostrasse mais

<sup>1</sup> Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: monicapereira@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/2004111091569786>.

<sup>2</sup> Bolsista do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: anaoliveira.2001@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/8520018194270081>.

<sup>3</sup> Docente do Departamento Acadêmico de Química e Biologia. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, Paraná, Brasil. E-mail: lucilacoral@utfpr.edu.br ID Lattes: <http://lattes.cnpq.br/0455559038548177>.

eficiente tais como os neonicotinóides, possuem uma atividade biológica semelhante ao do neurotransmissor nicotina (MOREIRA, 2017).

Dessa forma, o primeiro pesticida derivado a ser comercializado foi o Imidacloprido, cuja nomenclatura conforme a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) é 1-(cloro-3- piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilidenoamina). O imidacloprido é utilizado em mais de 120 países em diversas aplicações em lavouras como algodão, milho e beterraba (MOREIRA, 2017).

Embora este pesticida se mostre eficiente, pode contaminar os ambientes aquáticos. De acordo com Amaral (2017), amostras coletadas em canais de irrigação, rios e córregos indicaram a presença desse contaminante, o que ocorre devido a sua alta solubilidade em água.

Diante dessa problemática, estudos acerca de processos de remoção do imidacloprido em solução aquosa têm sido realizados, a exemplo da degradação por oxidação (TURABIK *et al.*, 2014). Porém, este método possui um elevado custo e conseqüentemente, se mostra inviável quando utilizado em larga escala (GARCÍA *et al.*, 2018). Diante disso, uma solução que se mostra eficaz na remoção de contaminantes em solução aquosa é a adsorção, a qual ocorre na presença de uma fase sólida, mais conhecida como adsorvente e uma fase líquida onde se encontra o analito a ser adsorvido, conforme descrito por Nascimento *et al.* (2014).

Um material com potencial uso como adsorvente e que se mostra economicamente e ambientalmente viável é a cinza da casca do arroz (CCA). A CCA consiste em um resíduo oriundo da queima da casca de arroz em altas temperaturas, e que muitas vezes é descartado de maneira irregular. No entanto, este resíduo apresenta uma gama de características que favorecem sua ampla aplicabilidade, tais como: é um material leve, volumoso, muito poroso e majoritariamente composto por sílica (SILVA, 2019). Além disso, estudos apontam que a cinza da casca de arroz é material adsorvente eficiente na remoção de contaminantes como o paracetamol (BEHRENDTS, 2019) e o BTEX (PINTO, 2017).

A partir do exposto, este trabalho tem como intuito avaliar a aplicabilidade e capacidade adsorvente da cinza da casca de arroz na remoção de imidacloprido em solução aquosa.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios foram realizados com o pesticida Imidacloprido (IMI), marca Sigma-Aldrich®, com pureza de 98%.

O material adsorvente cinza da casca do arroz (CCA), foi fornecido por uma empresa de beneficiamento de arroz do município de Turvo (SC), na qual a casca é queimada a temperatura de 600 °C para obtenção de energia térmica.

A granulometria do material adsorvente foi obtida através de peneiras granulométricas com tamanho de poro de 60 *mesh* e o material foi utilizado *in natura*. Previamente aos ensaios, o material foi seco em estufa por 24 horas a 100 °C.

## CARACTERIZAÇÃO DA CINZA DA CASCA ARROZ

- Microscopia Eletrônica de varredura (MEV)

A determinação da morfologia do material adsorvente foi realizada por microscopia de eletrônica de varredura (MEV) utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (ZEISS

EVO MA 15) no Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR Campus Curitiba.

- Isoterma de adsorção Brunauer, Emmett e Teller (BET)

A determinação da área superficial e porosidade foi realizada pelo método BET no Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal do Paraná (UFPR), através do analisador de área superficial (NOVA 4000e- Quantachrome). A análise foi realizada em temperatura de 273 K e em faixa de pressão relativa ( $p/p_0$ ) entre 0,05 e 0,80. O tempo total de análise para a CCA foi de 380,5 min.

- Ponto de Carga zero

Para a determinação do ponto de carga zero ( $pH_{PCZ}$ ), foi preparada uma solução de água ultrapura com pH de 1 a 12, ajustado com ácido sulfúrico e hidróxido de sódio ( $0,01$  a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Em seguida, acrescentou-se em cada frascos 50 mg de adsorvente e 50 mL de amostras, onde ficou sob agitação constante a 160 rpm em agitador orbital temporizado (Tecnal®/TE-4200), durante 24 horas a  $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$  (GIACOMNI *et al.*, 2017; CHAHM *et al.*, 2019). Posteriormente, as amostras foram centrifugadas em centrífuga de bancada (Daiki/DT 4500) a 4000 rpm por 10 minutos, filtradas em filtro seringa PTFE (politetrafluoretileno) hidrofílico com tamanho de poros de  $0,22 \text{ }\mu\text{m}$  e tiveram o pH aferido novamente no pHmetro (GEHAKA/PG1800).

## CINÉTICA DE ADSORÇÃO DO IMIDACLOPRIDO

Com o intuito de encontrar a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, foi realizado o ensaio cinético. O procedimento foi realizado em duplicatas, em Erlenmeyers de 125 mL, adicionando-se uma alíquota de 25 mL de uma solução de Imidacloprido a  $2 \text{ mg L}^{-1}$  e dose de adsorvente de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Em seguida, as amostras permaneceram sob agitação constante a 160 rpm em um agitador orbital temporizado a  $\pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo recolhidas amostras nos tempos de contato 5, 15, 30, 120, 180, 240, 720, 1440, 2880 e 3660 minutos. Após a coleta, as amostras foram centrifugadas a 4000 rpm por 10 minutos em centrífuga de bancada e posteriormente filtradas em filtro de seringa PTFE e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis (Global Trade Technology) em comprimento de onda igual a 270 nm, por meio de curva de calibração previamente construída.

Quadro 1 - Modelos cinéticos

Modelo	Equação	Equação linearizada
Pseudo-primeira ordem	$q_t = q_e \times (1 - e^{-K_1 \times t})$	$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \times t$
Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{q_e^2 \times K_2 \times t}{1 + (q_e \times K_2 \times t)}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \times q_e^2} + \frac{t}{q_e}$

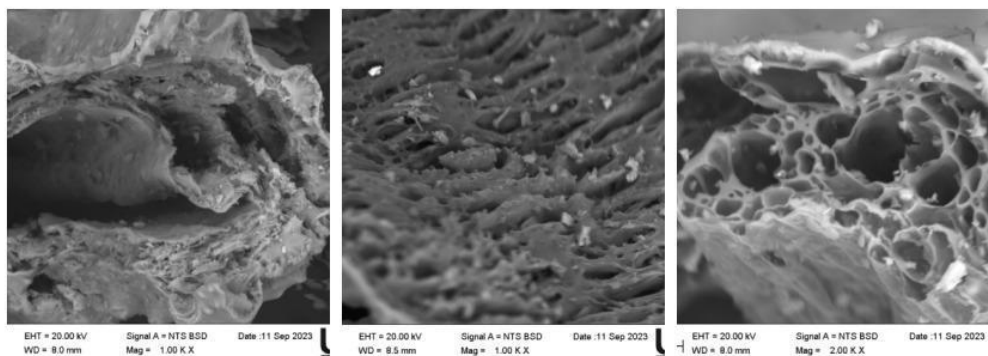
Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

em que  $t$  é o tempo (min);  $q_t$  é a capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg/g);  $q_e$  é a capacidade de adsorção em um determinado tempo (mg/g);  $K_1$  é a constante de adsorção de pseudo-primeira ordem; e  $K_2$  é a constante de adsorção de pseudo-segunda ordem.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As fotomicrografias obtidas por MEV podem ser observadas na Figura 1, em que é possível observar que a CCA apresenta formação de poros irregulares, estruturas com ranhuras e rugosidades. Conforme afirma Betarcco (2019), essas características indicam que a CCA tem potencial como material adsorvente.

Figura 1 – Fotomicrografias obtidas na análise de MEV do CCA (amplitudes e 10000 e 20000x)



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Na Tabela 1 são apresentados os dados da área superficial do adsorvente. Quanto ao  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  do CCA, averiguou-se o valor de 7,78, próximo a neutralidade.

Tabela 1 - Análise de área específica e porosidade dos materiais adsorventes pelo método BET

	$S_g (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_E (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_M (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$V_T (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_M (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$
CCA	56,78	17,62	39,26	0,04825	0,01944	3,400

Nota:  $S_g$  = área superficial;  $S_E$  = área específica;  $S_M$  = área de microporos;  $V_T$  = Volume total;  $V_M$  = volume de microporos;  $D_p$  = diâmetro médio dos poros.

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

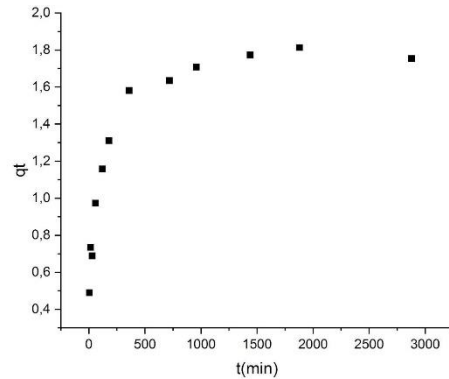
Considerando-se a Figura 2, a partir dos ensaios cinéticos constata-se que a adsorção começa a ocorrer nos tempos iniciais, onde a quantidade de adsorção do IMI aumenta com tempo de contato com a superfície da CCA, até atingir a saturação máxima. Sendo assim, obteve-se o tempo de equilíbrio de 48 horas com 94% de remoção. Por meio dos dados observados experimentalmente, aplicou-se modelos cinéticos, conforme descrito na Tabela 2, e o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor se adequou por apresentar maior coeficiente de correlação ( $R^2$ ) para o modelo linear (0,9757), comparado ao modelo não-linear (0,91349). Além disso, a capacidade adsorvente calculada foi de  $1,81 \text{ mg g}^{-1}$ , valor próximo ao observado experimentalmente. Estudos cinéticos a respeito da remoção do imidacloprido em solução aquosa com outros biossorventes apontaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentava igualmente maior coeficiente. Srikhaow *et al.* (2022), ao avaliar a cinética de adsorção do IMI em solução aquosa a concentração inicial de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  por lascas de madeira de eucalipto pirolisado (80 mesh), indicaram que o modelo de pseudo-segunda ordem apresentou maior  $R^2$  (0,9791) do que o modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2 = 0,9495$ ), assim conseguindo prever o mecanismo de adsorção para o estudo em questão, qual foi a quimissorção.

Tabela 2 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir do modelo de pseudo-segunda ordem

	$K_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$t_e$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$R^2$
<b>Não linear</b>	0,01445	2880	1,75	0,91349
<b>Linear</b>	0,013178	2880	1,81	0,9757

Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

Figura 2 – Cinética de adsorção  $q_t$  versus  $t$ (min) do IMI com CCA



Fonte: Elaborado pelos autores (2023).

## CONCLUSÃO

Por meio dos dados obtidos pode-se verificar que foi possível a remoção do imidacloprido em solução aquosa com o uso da cinza da casca de arroz como material adsorvente, o que se deve também às suas características morfológicas. Além disso, verificou-se que o modelo que melhor se ajustou aos dados foi o de pseudo-segunda ordem, tendo-se obtido remoção de 94% no tempo de equilíbrio de 48 horas. Os resultados obtidos demonstram a potencial aplicação da CCA para a remoção de pesticidas, como observado para outros contaminantes, como o diclofenaco e o BTEX.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao Conselho Nacional do Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão das bolsas de Iniciação Científica, ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR Campus Curitiba, e ao Laboratório de Mineralogia do Solo da Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelas análises.

## Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

AMARAL, O. P. **Caracterização química dos neonicotinóides em águas superficiais via cromatografia líquida de alta eficiência acoplada a espectrometria de massas em tandem (HPLC – MS/MS)**. 2017. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2017.



BEHRENDTS, S. L. **Utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol.** 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, escola de engenharia, Porto Alegre, 2019.

BERTACCO, T. *et al.* Verificação da capacidade de adsorção da cinza da casca de arroz em efluente de cromo hexavalente em fluxo contínuo, **Engevista**, v. 21, n. 1, p. 114-125, 2019.

CHAHM, T. *et al.* Use of chemically activated termite feces a low-cost adsorbent for the adsorption of norfloxacin from aqueous solution. **Water Science and Technology**, v. 79, n. 2, 291-301, 2019.

GARCÍA, E. S. *et al.* **Adsorción de neonicotinoides usando estructuras tipo fullereno: Un estudio DFT.** Departamento de Posgrado e Investigación, División de Mecatrónica, Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla, Zacapoaxtla, Puebla, 2018.

GIACOMNI, F. *et al.* Importância da determinação do ponto de carga zero como característica de tingimento de fibras proteicas. **Química Nova**, v. 22, E11827, 2017.

MOREIRA, G. A. A. **Química e bioquímica quântica do agrotóxico imidacloprido: o matador de abelhas.** 2017. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, 2017.

NASCIMENTO, F. R. *et al.* **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza-Ceará, 2014.

PINTO, A. C. P.; MEDEIROS, L. D. **Estudo da Utilização da cinza da casca de arroz como adsorvente para remoção de btex de águas contaminadas com combustível.** 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2017.

SILVA, R. L. *et al.* Concreto com cinza de casca de arroz (CCA) e resíduos de construção e demolição (RCD). **Research, Society and Development**, v. 8, n. 4, p. 1-19, 2019.

SRIKHAOW, A. *et al.* Adsorption kinetics of imidacloprid, acetamiprid and methomyl pesticides in aqueous solution onto eucalyptus woodchip derived biochar. **Minerals**, v. 12, n. 5, p. 528, 2022.

TURABIK, M. *et al.* Efficient removal of insecticide "imidacloprid" from water by electrochemical advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 8387-8397, 2014.