



Remoção do imidacloprid em solução aquosa utilizando sementes de tamarindo (*Tamarindus indica* L.)

Removal of imidacloprid in aqueous solution using tamarind seeds (*Tamarindus indica* L.)

Samira dos Santos Abrão¹
Felipe Gabriel Ferrari²
Flávia Freitas Guimarães³
Maraísa Lopes de Menezes⁴

RESUMO

O presente estudo visa demonstrar a eficácia do tratamento utilizando sementes de tamarindo em contaminantes presentes em corpos hídricos. Para atingir este objetivo, foram realizadas diversas análises, incluindo a determinação do ponto de carga zero (PCZ), a avaliação de concentrações, quantidades de massa e o estudo das temperaturas ideais para otimizar a adsorção do adsorvente. Com base nas análises realizadas, foi identificado que o pH ideal para o tratamento é de 6,3, aplicando-se uma concentração de 10 mg L⁻¹. A quantidade de massa ideal determinada foi de 0,02 g. Adicionalmente, realizou-se o teste de isoterma da adsorção nas temperaturas de 40 e 50°C. Após a conclusão de todos os testes, pode-se afirmar que as sementes de tamarindo se mostraram eficazes como adsorvente no tratamento de soluções contaminadas com imidacloprid.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção; defensivo agrícola; tratamento.

ABSTRACT

The present study aims to demonstrate the effectiveness of tamarind seeds treatment on contaminants present in water bodies. To achieve this objective, several analyses were carried out, including the determination of the point of zero charge (PCZ), the evaluation of concentrations, mass quantities and the study of ideal temperatures to optimize the adsorption of the adsorbent. Based on the analyses carried out, it was determined that the ideal pH for the treatment is 6.3, using a concentration of 10 mg L⁻¹. The ideal amount of mass determined was 0.02 g. In addition, an isothermal adsorption test was carried out at temperatures of 40 and 50°C. After completing all the tests, it can be stated that tamarind seeds proved to be effective as an adsorbent in the treatment of solutions contaminated with imidacloprid.

KEYWORDS: adsorption; agricultural pesticide; treatment.

INTRODUÇÃO

O lançamento de efluentes líquidos com substâncias poluentes causam alterações significativas nos corpos hídricos. Os poluentes podem ser orgânicos (como óleos, gorduras, proteínas) ou inorgânicos (sais, óxidos) (GIORDANO, 2004).

O imidacloprid [1-(6-cloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolidin-2-ilideneamina] é um inseticida sistêmico que pertence à família dos neonicotinóides, amplamente utilizado na agricultura e afeta diretamente organismos terrestres e aquáticos, tornando-o indesejado em cursos d'água. (WANG et al., 2023). Em razão da sua solubilidade em água e baixa volatilidade, o imidacloprid entra

¹ Bolsista da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: abraosamira@gmail.com. ID Lattes: 9651669634444805.

² Discente da Iniciação Científica Voluntária da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: felipeferrari2002@hotmail.com. ID Lattes: 3972702035382760.

³ Discente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: flaviafg03@gmail.com ID Lattes: 8085373501081692.

⁴ Docente no Curso Engenharia Química/COENQ/Programa Pós-Graduação em Engenharia Química. da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: maraisal@utfpr.edu.br. ID Lattes: 8654977455163.



facilmente em contato nos corpos hídricos através da pulverização, escoamento e lixiviação (ALSAFRAN et al., 2022).

A adsorção, um processo de transferência de massa, é uma técnica popular para o tratamento de água. A adsorção envolve a atração de substâncias para superfícies sólidas. Pode ser física (fisissorção) ou química (quimissorção), sendo a última mais forte e irreversível (RUTHVEN, 1984).

O tamarindo, um material lignocelulósico (ARUNA JANANI et al., 2023), pode ser usado como biossorvente. Sua semente, muitas vezes descartada, contém grupos orgânicos que retêm substâncias por interações iônicas e eletrostáticas. Assim, o objetivo do presente estudo é avaliar a eficácia das sementes de tamarindo na remoção do inseticida imidacloprid de soluções aquosas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de adsorção em batelada utilizando uma incubadora *shaker* modelo MA-420 da marca MARCONI, com agitação orbital a 100 rpm, utilizando erlenmeyers de 125 mL. Os ensaios foram realizados em triplicata com pH próximo de 6,3, usando papel filtro da marca UNFIL para filtrar as soluções. A concentração de imidacloprid nas soluções foi determinada em espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 da marca AGILENT em um comprimento de onda de 270 nm. Para quantificar o imidacloprid em solução nos ensaios de adsorção, foi determinada uma curva de calibração.

A metodologia do presente estudo foi baseada no trabalho desenvolvido por Cobas et al. (2016).

DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

O potencial hidrogeniônico no ponto de carga zero da superfície dos adsorventes foi realizado no processo de batelada com agitação por 24 horas. Foram utilizadas soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), pHmetro e 0,50 g do adsorvente com 25,0 mL de soluções aquosas distintas com os seguintes valores de pH inicial: 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 e 10,0.

DETERMINAÇÃO DA MASSA DO ADSORVENTE

Foram realizados ensaios com o pH ideal, mantendo-se um volume da solução aquosa constante de 10,00 mL na concentração de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ de imidacloprid, variando-se apenas a massa da semente de tamarindo (10, 20, 30, e 40 mg) na temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após 24 horas, as amostras foram retiradas e submetidas a filtração e analisadas.

DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Adicionou-se as sementes de tamarindo em erlenmeyers de 125 mL contendo 10,00 mL da solução do imidacloprid na concentração de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$, os quais foram submetidos a uma agitação constante variando-se o tempo de contato entre 5 minutos até 24 horas, na temperatura de $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Após os intervalos de tempo estabelecidos, as amostras foram retiradas e filtradas, posteriormente analisadas e, também, foram realizados ajustes dos modelos matemáticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e Elovich aos dados experimentais por meio de regressão não linear utilizando-se o *software* OriginPro[®] 9.0.

DETERMINAÇÃO EXPERIMENTAL DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Os ensaios para a construção das isotermas de adsorção foram realizados nas temperaturas de 40 e $50 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, com a massa de adsorvente (semente do tamarindo), valor de



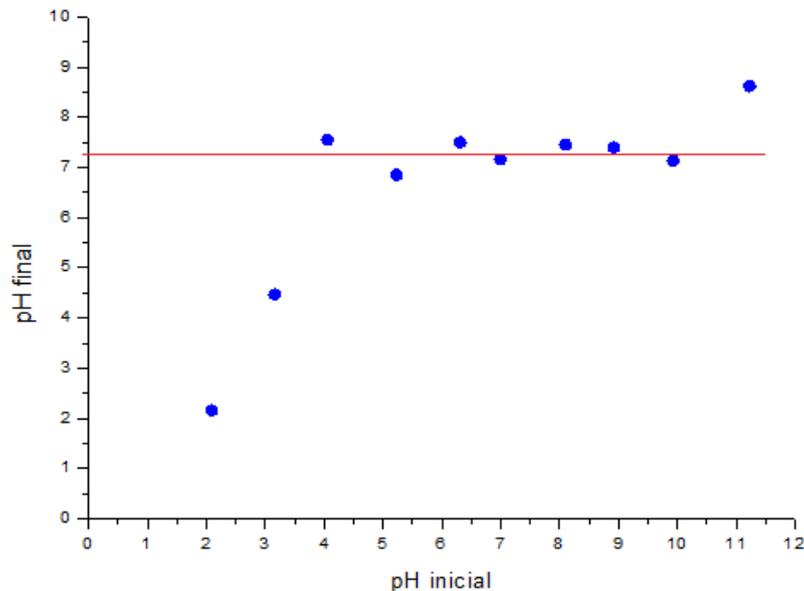
pH e tempo de equilíbrio ideais, durante o tempo de equilíbrio pré-determinado na cinética de adsorção. O volume da solução de imidacloprid nos erlemeyers foi mantido constante de 10,00 mL, variando-se a sua concentração inicial entre 10 e 335 mg L⁻¹. Foram realizados os ajustes dos modelos matemáticos de Langmuir, Freundlich e Sips aos dados experimentais por meio de regressão não linear utilizando-se o *software* OriginPro[®] 9.0.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

OBTENÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

Os valores de pH acima do ponto de carga zero indicam o favorecimento da adsorção de cátions, e para íons abaixo do potencial de carga zero, indicam o favorecimento da adsorção de ânions. Pela Figura 1 é possível observar que as sementes de tamarindo são neutras na faixa de pH entre 4 e 10, e o PCZ obtido de $7,30 \pm 0,2$.

Figura 1- Ponto de carga zero.



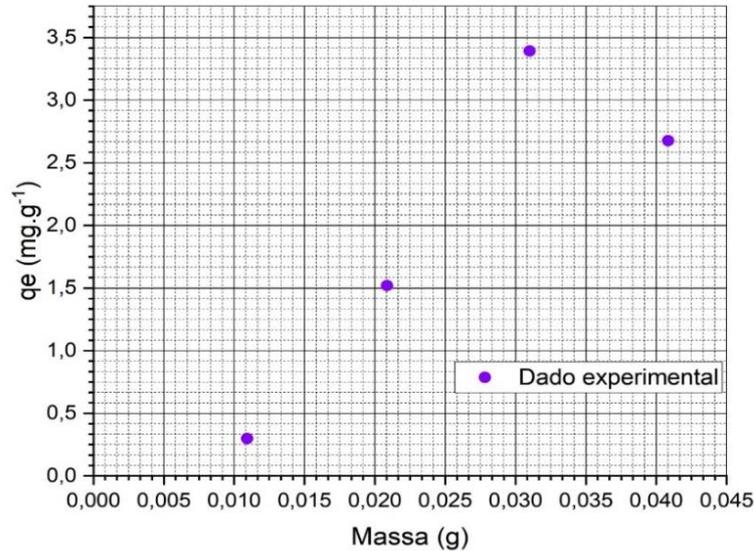
Fonte: Autoria própria (2023).

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA MASSA DO ADSORVENTE

No teste de massa para avaliar a sua influência na adsorção, pode-se observar na Figura 2, que a massa de 0,03 g apresentou uma maior capacidade de adsorção (q_t) e a menor concentração residual de contaminante em solução, 1,18 mg L⁻¹. No entanto, devido às limitações da espectrofotometria UV-Vis em leituras abaixo de 2,00 mg L⁻¹ para o equipamento utilizado, o uso de massas maiores que 0,03 g poderia comprometer a análise, tornando os dados pouco confiáveis. Portanto, a massa ideal determinada para os ensaios de adsorção foi de 0,03 g.



Figura 2- Análise da massa de adsorvente.

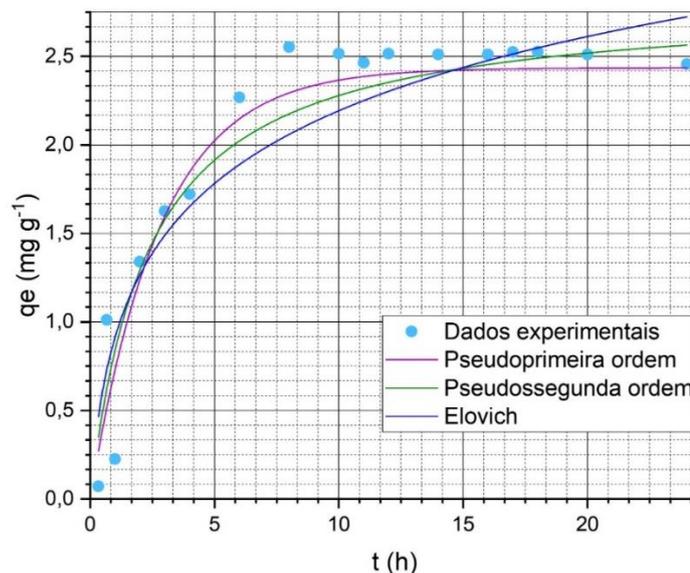


Fonte: Autoria própria (2023).

CINÉTICA DA REAÇÃO

A Figura 3 apresenta o efeito do tempo de contato entre a semente de tamarindo (adsorvente) e a solução de imidacloprid (adsorvato) a 10 mg L⁻¹. Os resultados mostraram um aumento significativo na capacidade de adsorção de 20 minutos a 5 horas, chegando ao equilíbrio de adsorção em 8 horas com, aproximadamente, 53,87% de remoção do defensivo agrícola.

Figura 3- Cinética de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2023).

Por meio dos ajustes dos modelos matemáticos de cinética de adsorção aos dados experimentais, foi possível verificar que o modelo de pseudoprimeira ordem foi o que apresentou

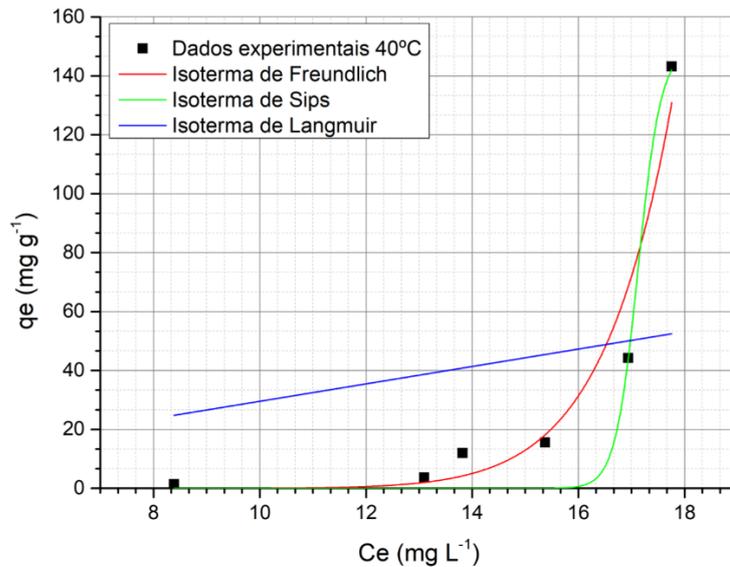


o melhor ajuste, com um valor de R^2 de 0,93806. Isso indica que a velocidade de adsorção de um soluto em uma superfície é diretamente proporcional à quantidade de sítios de adsorção vazios disponíveis.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

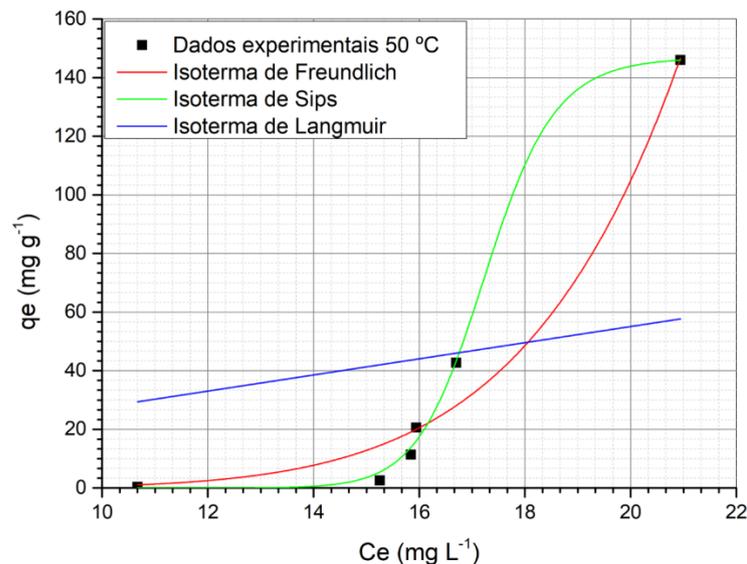
As Figuras 4 e 5 apresentam os ajustes dos modelos matemáticos de isotermas de adsorção aos dados experimentais nas temperaturas de 40°C e 50°C, respectivamente.

Figura 4- Isoterma na temperatura de 40°C.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 5- Isoterma na temperatura de 50°C



Fonte: Autoria própria (2023).

Pelas Figuras 4 e 5 é possível verificar que o modelo de Sips foi o que apresentou melhor ajuste nas isotermas de 40 e 50°C, com um R^2 de 0,95471 e 0,99766, respectivamente. Ao analisar os parâmetros obtidos pelo cálculo termodinâmico, é possível notar que o processo é exotérmico ($\Delta H^\circ < 0$), ou seja, a temperatura não favoreceu o processo de adsorção. Além disso,



a reação é espontânea ($\Delta G^\circ < 0$) e regida, sobretudo, pelo mecanismo de fisissorção.

CONCLUSÃO

O processo de adsorção para a remoção do imidacloprid em soluções aquosas utilizando a semente do tamarindo apresentou uma porcentagem de remoção nas melhores condições de adsorção de, aproximadamente, 53,87%, evidenciando, desta maneira, o potencial de reutilização deste resíduo agrícola.

Agradecimentos

Gostaria de expressar minha sincera gratidão à Universidade Tecnológica Federal do Paraná pelo financiamento da pesquisa e à minha orientadora Maraísa Lopes de Menezes.

Conflito de interesse

Não há conflito de interesse.

REFERÊNCIAS

- ARUNA JANANI, V. *et al.* Study of mechanical property of treated teak wood and tamarind seed particles in the applications of reinforced composites. **Materials Today: Proceedings**, 31 mar. 2023.
- ALSAFRAN, M. *et al.* Neonicotinoid insecticides in the environment: A critical review of their distribution, transport, fate, and toxic effects. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 5, p. 108485, 1 out. 2022.
- COBAS, M. *et al.* Chestnut shells to mitigate pesticide contamination. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 166–173, 1 abr. 2016.
- GIORDANO, G. **Tratamento e controle de efluentes industriais**. 2004.
- RUTHVEN, D.M. (1984) **Principle of adsorption and adsorption processes**. Chap. 2-3, John Wiley & Sons, New York.
- WANG, Z. *et al.* The neonicotinoid insecticide imidacloprid has unexpected effects on the growth and development of soil amoebae. **Science of The Total Environment**, v. 869, p. 161884, abr. 2023.