



## Estudo da adsorção de tiametoxam em cinza de casca de arroz

### *Study of thiamethoxan adsorption on rice husk ash*

Ana Paula Pereira de Oliveira\*, Lucila Adriani de Almeida Coral<sup>†</sup>, Rubia Matos de Lima<sup>‡</sup>

#### RESUMO

O tiametoxam (TMX) é o neonicotinoídeo que apresenta maior solubilidade em meio aquoso, contaminando de forma mais efetiva os ambientes hídricos, causando graves consequências aos organismos não-alvo. A cinza de casca de arroz (CCA) é o resíduo do beneficiamento do arroz que é descartado e apresenta lenta biodegradação, o que é prejudicial para o meio ambiente. Nesse sentido, o trabalho analisa a capacidade de remoção do contaminante TMX em meio aquoso por meio de adsorção com CCA. Foram avaliadas as granulometrias de 60 e 200 *mesh*, nas dosagens de 1 a 50 g L<sup>-1</sup>, e concentração de TMX de aproximadamente 2,0 mg L<sup>-1</sup>. Os testes de adsorção foram realizados em temperatura ambiente (25 °C), e as amostras permaneceram sob agitação constante a 160 rpm por até 60 minutos. A melhor dose de adsorbente com granulometria de 200 *mesh* foi de 5 g L<sup>-1</sup> com remoção de 89,98%, em que se observou que a adsorção entrou em equilíbrio em menos de 5 minutos. Para a granulometria de 60 *mesh*, observou-se uma melhor remoção para 15 g L<sup>-1</sup> (88,66%) após 30 minutos. Os resultados obtidos indicam que a CCA se mostrou um biossorbente interessante para a remoção de TMX em meio aquoso.

**Palavras-chave:** micropoluentes, cinza de casca de arroz, adsorção.

#### ABSTRACT

Thiamethoxan (TMX) is the neonicotinoide that presents greater solubility in aqueous media, more effectively contaminating water environments, causing serious consequences to non-target organisms. Rice husk ash (RHA) is the residue from rice processing that is discarded and biodegradation slowly, which is harmful to the environment. In this sense, the work analyzes the ability to remove the TMX contaminant in aqueous media through adsorption with RHA. Grain sizes of 60 and 200 were evaluated *mesh* at dosages of 1 to 50 g L<sup>-1</sup>, and TMX concentration of approximately 2.0 mg L<sup>-1</sup>. The adsorption tests were carried out at room temperature (25°C), and the samples were kept under constant agitation at 160 rpm for up to 60 minutes. The best dose of adsorbent with 200 particle size *mesh* was 5 g L<sup>-1</sup> with 89.98% removal, in which it was observed that the adsorption reached equilibrium in less than 5 minutes. For the 60 particle size *mesh*, a better removal was observed for 15 g L<sup>-1</sup> (88.66%) after 30 minutes. The results obtained indicate that RHA proved to be an interesting biosorbent for the removal of TMX in aqueous media.

**Keywords:** micropollutants, rice husk ash, adsorption.



## 1. INTRODUÇÃO

O aumento populacional e conseqüente necessidade de produção alimentícia em larga escala trouxe a necessidade da utilização de agrotóxicos nos meios de cultura com o objetivo de impedir a proliferação de pragas aumentando assim a produtividade das culturas (TAVALLA et al., 2011, p.7-10).

Os agrotóxicos do tipo inseticida popularmente chamados de neonicotinóides, derivados da nicotina, com modo de ação sistêmico são considerados como uma das classes de maior desempenho no controle de pragas, podendo ser aplicado de variadas formas e utilizado principalmente na cultura de milho, arroz, legumes, beterraba, batata e algodão (CARVALHO et al., 2011, p.159-164).

Segundo Carvalho et al. (2011), o neonicotinóide que apresenta maior solubilidade em água é o tiametoxam, nomeado de acordo com a IUPAC como 3-(2-cloro-tiazol-5-il-metil) - 5-metil [1,3,5] oxadiazina-4-ilideno-N-nitrosamina. Com solubilidade de  $4,1 \text{ g L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , mostra-se o mais solúvel do grupo dos neonicotineóides, contaminando lençóis freáticos e meios fluviais de maneira mais intensa e pôr fim, ao chegar em contato com seres humanos, de forma indireta, causa danos à saúde sendo ele precursor cancerígeno.

Nos últimos anos, vários métodos de remoção de tiametoxam do meio aquoso estão sendo pesquisados, como a degradação do composto orgânico por oxidação (TURABIK et al., 2014, p.8387-8388). No entanto, este processo de degradação é extremamente caro, não sendo viável para a remoção do contaminante em larga escala (GARCÍA et al., 2018, p.3). Um outro método eficiente de remoção de contaminantes é o processo de adsorção, no qual as partículas contaminantes do meio aquoso são aderidas na superfície sólida e porosa do adsorvente (Nascimento et al., 2014).

A utilização de adsorvente proveniente de resíduos industriais, que de algum modo agridem o ambiente, traz vantagens ambientais além de uma grande disponibilidade e baixo custo de aquisição (MATOS., 2014, p.12). Como por exemplo, a cinza da casca de arroz. O Brasil, produziu apenas no Rio Grande do Sul, na safra de 2017/2018, que é o estado responsável por 66% da safra do país, 7,2 milhões de toneladas de arroz (SEVERO., 2019, p.19). A casca de arroz é o resíduo do beneficiamento do arroz e por conta de seu alto potencial calorífico é a responsável por fornecer energia térmica no processo de secagem do arroz. Depois da queima da casca, sobra a cinza, a qual possui lenta biodegradação (CHAVES et al., 2009, p. 378). O trabalho de Chen et al. (2016) mostrou a adsorção de tetraciclina de solução aquosa com cinza de casca de arroz, em que a capacidade máxima de adsorção obtida foi mais alta que outras adsorções máximas que se encontram na literatura.

Com base nos dados expostos, o objetivo do trabalho foi a análise da remoção de tiametoxam da água a partir da cinza gerada pela queima do resíduo do beneficiamento do arroz em diferentes granulometrias.

## 2. MÉTODO

Todos os ensaios foram realizados com o pesticida tiametoxam (TMX) marca Sigma-Aldrich ® com pureza de 98%.

O material adsorvente, Cinza de Casca de Arroz (CCA), foi disponibilizado por uma empresa de beneficiamento localizada no município de Turvo (SC). A granulometria do material foi determinada por peneiramento, com o uso de peneiras granulométricas, obtendo-se os tamanhos de 60 *mesh* (*in natura*) e 200 *mesh* (após moagem em moinho de panelas). A cinza foi seca em estufa a  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 30 minutos para retirada da umidade residual antes do uso. A CCA não passou por outros tipos de tratamentos e foi utilizada *in natura* nos experimentos.



A área superficial para a CCA foi determinada para o material adsorvente a partir da análise BET, com os resultados de 57 e 67,58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área específica respectivamente para a CCA de 60 e 200 *mesh* (CAVALCANTE., 2021, p.40-41).

### 2.1 Determinação da concentração de tiametoxam em água

A partir de uma solução estoque de TMX diluída em água ultrapura foram preparadas soluções de trabalho, em triplicatas, a partir da diluição da solução estoque com água ultrapura para a obtenção das concentrações de 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40, 0,50, 1,00, 2,00 e 3,00 mg L<sup>-1</sup> de tiametoxam. As soluções foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda 254 nm, obtendo-se assim a curva de calibração, com coeficiente de correlação R<sup>2</sup> = 0,998.

### 2.2 Remoção de tiametoxam com cinza de casca de arroz 200 *mesh*

A melhor dosagem de adsorvente foi analisada com 25 mL<sup>-1</sup> de TMX a 1,5 mg L<sup>-1</sup> com doses de 1, 5, 10 e 15 g L<sup>-1</sup>. As amostras foram submetidas a agitação constante a 160 rpm e temperatura de 25 °C por 30 minutos. A porcentagem de remoção para as diferentes dosagens foi calculada de acordo com a Eq. (1) em que C<sub>0</sub> é a concentração inicial e C<sub>f</sub> é a concentração final das amostras com as diferentes doses do adsorvente.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

O ensaio cinético foi preparado com 25 mL<sup>-1</sup> de solução de TMX a 2,1 mg L<sup>-1</sup> adicionada a um Erlenmeyer junto de uma dose de 1 g L<sup>-1</sup> de CCA. As amostras foram agitadas em 160 rpm e retiradas alíquotas nos tempos 5, 10, 15, 40 e 60 minutos. As amostras foram filtradas em filtro de seringa PTFE (politetrafluoretileno) hidrofílico com tamanho de poros de 0,22 μm e analisadas em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 254 nm. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

### 2.3 Remoção do tiametoxam com cinza de casca de arroz 60 *mesh*

A melhor dosagem de adsorvente foi analisada com 25 mL<sup>-1</sup> de TMX a 2,1 mg L<sup>-1</sup> com doses de 1, 5, 10, 15, 20 e 50 g L<sup>-1</sup>. As amostras foram submetidas a agitação constante a 160 rpm e temperatura de 25 °C por 30 minutos. Como os tamanhos dos grãos são maiores, após o período de adsorção, as amostras foram colocadas em uma centrífuga com velocidade constante de 4000 rpm por 5 minutos, e na sequência foram filtradas em filtro de seringa PTFE hidrofílico com tamanho de poros de 0,22 μm e por fim analisadas em espectrofotômetro UV-Vis em comprimento de onda de 254 nm.

O ensaio cinético foi preparado adicionando-se em Erlenmeyer 25 mL de solução de TMX a 2,1 mg L<sup>-1</sup> e uma dose de 1 g L<sup>-1</sup> de CCA. As amostras permaneceram sob agitação a 160 rpm e em temperatura de 25 °C, sendo retiradas alíquotas nos tempos 10, 30, 60, 90 e 120 minutos. Em seguida, as amostras foram colocadas em uma centrífuga com velocidade constante de 4000 rpm por 5 minutos, e posteriormente filtradas em filtro de seringa PTFE hidrofílico com tamanho de poros de 0,22 μm e por fim analisadas em espectrofotômetro UV-Vis com comprimento de onda de 254 nm. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

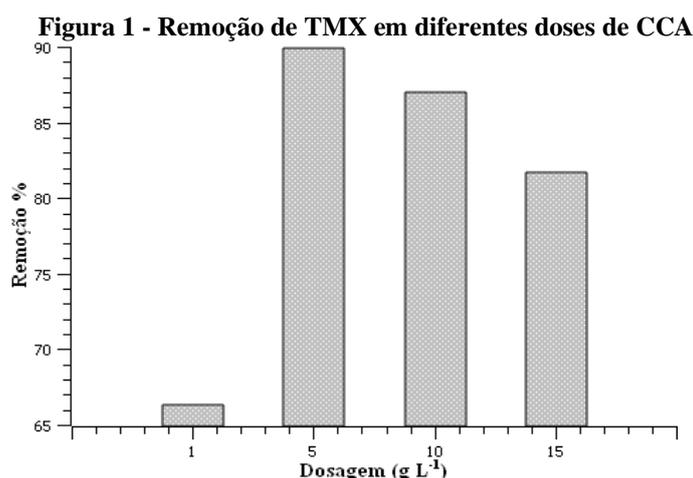


### 3 RESULTADO

#### 3.1 Remoção do tiametoxam com cinza de casca de arroz 200 mesh

Com o aumento da dosagem é possível observar na Fig. 1, que a remoção aumentou até atingir um valor máximo de 89,98% de remoção com a dosagem de 5 mg L<sup>-1</sup> nas dosagens seguintes. Um comportamento semelhante foi obtido por Padmavathy et al. (2016) ao variar as doses de adsorvente para a remoção de cromo (Cr) do meio aquoso por magnetita. Foi averiguado que inicialmente, ao aumentar a dosagem, a área superficial disponível favorece a adsorção alcançando a porcentagem máxima de remoção. Ao aumentar ainda mais a dosagem ocorre a agregação de partículas de adsorvente, e conseqüentemente diminuição de adsorção do Cr.

Não foi possível realizar uma análise cinética adequada com a granulometria de 200 mesh, em 5 minutos foi obtida a mesma porcentagem de remoção de 89,98% e nos tempos seguintes permaneceu constante, mostrando que o estado de equilíbrio já tinha sido alcançado.



**Legenda:** concentração inicial de TMX: 1,5 mg L<sup>-1</sup>; pH: 7,3; tempo de agitação: 30 min a 160 rpm; temperatura: 25 °C.

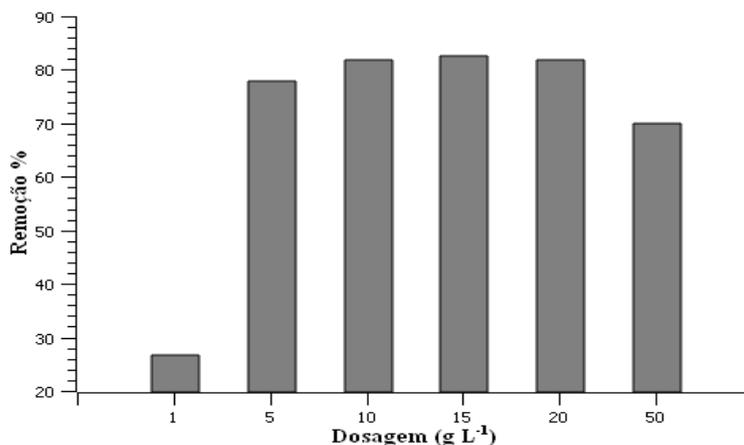
**Fonte:** Autoria própria (2021)

#### 3.2 Remoção do tiametoxam com cinza de casca de arroz 60 mesh

A remoção de TMX com a CCA com a granulometria de 60 mesh seguiu o mesmo comportamento que a remoção com CCA em 200 mesh, atingindo um máximo de 82,66% com dose de 15 g L<sup>-1</sup> e em seguida as partículas de adsorvente agregaram-se, diminuindo a remoção (Fig. 2). O trabalho de Cavalcante (2021) apresentou resultados similares em relação a variação da porcentagem de eficiência de acordo com o tamanho dos grãos de CCA. As porcentagens de remoção para uma mesma dosagem em granulometrias de 60 mesh foram inferiores em relação as de 200 mesh, devido a área superficial ser menor para a CCA de 60 mesh. Uma área superficial de 57 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> apresenta uma menor quantidade de sítios ativos com capacidade para a adsorção em comparação a área superficial de 67,58 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.



Figura 2 - Remoção de TMX em diferentes doses de CCA



**Legenda:** concentração inicial de TMX: 2,1 mg L<sup>-1</sup>; pH: 7,3; tempo de agitação: 30min a 160 rpm; temperatura: 25 °C.

**Fonte:** Autoria própria (2021).

Com o resultado do ensaio cinético, a maior parte do TMX adsorvida em 120 minutos é adsorvida nos primeiros 10 minutos devido a presença de mais poros livres no início. E a concentração diminui gradualmente nos tempos seguintes, à medida que os poros ficam ocupados. Até o tempo de 120 minutos a adsorção não entrou em equilíbrio. O trabalho de Behrends (2019), ao remover paracetamol do meio aquoso em concentração de 30 mg L<sup>-1</sup> em volume de 100 mL e com massa de 1,3 g (13 g L<sup>-1</sup>) de CCA, indica que a adsorção atingiu um estado de equilíbrio após 40 minutos. Costa et al. (2019) analisaram a remoção de corante reativo Remazol Vermelho com massa de 100 mg de adsorvente e solução de corante a 10 mg L<sup>-1</sup> e obtiveram um equilíbrio de adsorção em 30 minutos. Os dois trabalhos obtiveram melhor ajuste dos dados de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem, mostrando um possível mecanismo de quimissorção para a adsorção.

#### 4 CONCLUSÃO

A CCA com granulometrias de 60 e 200 *mesh* apresentaram capacidade de remoção para a solução contaminada com TMX. A remoção mais eficiente ocorreu com CCA em 200 *mesh* e dose de 5 g L<sup>-1</sup>. A adsorção para 200 *mesh* entrou em equilíbrio rapidamente, o que impossibilitou a análise cinética. Para 60 *mesh* foi possível observar uma eficiência de adsorção mais alta nos primeiros 10 minutos de contato do contaminante com a CCA. Em 120 minutos de contato o contaminante ainda era adsorvido pela CCA, que ainda possuía sítios ativos de adsorção. Com base nesses resultados, é possível utilizar o resíduo do beneficiamento do arroz, a cinza de casca de arroz, para a remoção do neonicotinoídeo tiametoxam do meio aquoso.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação Araucária pela concessão da bolsa de Iniciação Científica e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental pelo apoio financeiro para o desenvolvimento da pesquisa a que este trabalho está vinculado.



## REFERÊNCIAS

- BEREHND, S. L. **Utilização da cinza de casca de arroz como adsorvente na remoção de paracetamol**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2019.
- CARVALHO, N. L.; PERLIN, R. S.; COSTA, E. C. Thiametoxam em tratamento de sementes. **Revista eletrônica PPGEAmb-CCR/UFSM**, v. 2, n. 2, p. 158-175, 2011.
- CAVALCANTE, L. C. **Remoção de preto reativo 5 e bisfenol A por adsorção com carvão ativado e cinza de casca de arroz**. 2021. 91 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2021.
- CHAVES, T. F.; QUEIROZ, Z. F.; SOUZA, D. N. R.; GIRÃO, J. H. S. Uso da cinza da casca do arroz (CCA) obtida da geração de energia térmica como adsorvente de Zn(II) em soluções aquosas. *Química Nova*, v. 32, n. 6, p. 1378-1383, 2009.
- CHEN, Y.; WANG, F.; DUAN, L.; YANG, H.; GAO, J. Tetracycline adsorption onto rice husk ash in agricultural waste: Its kinetic and thermodynamic studies. **Journal of Molecular Liquids**, Vol. 222, p.487-494, 2016.
- COSTA, S. A. J.; PARANHOS, M. C. **Evaluation of rice husk ash in adsorption of Remazol Red dye from aqueous media**. Springer Nature Switzerland AG 2019.
- GARCÍA, E. S.; ASECIO, L. P.; HENÁNDEZ, E. G. **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.
- MATOS, T. T. S. **Avaliação de biocarvões obtidos da acácia negra (*Acacia mearnsii de Wildemann*) como adsorventes na remoção de pesticidas em água**. 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2014.
- NASCIMENTO, F. R.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará (UFC). Fortaleza-Ceará, 2014.
- PADMAVATHY K. S.; MADHUB G.; HASEENA P. V. A study on effects of pH, adsorbent dosage, time, initial concentration and adsorption isotherm study for the removal of hexavalent chromium (Cr (VI)) from wastewater by magnetite nanoparticles. **Procedia Technology**, v. 24, p. 585-594, 2016.
- SEVERO, F. F. **Biocarvão e Cinzas de Casca de Arroz: Amenizantes da toxicidade de ferro em cultivos de arroz irrigado**. 2019. 107 f. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal de Santa Maria, 2019.
- TAVALLA, L. B.; SILVA, I. N.; FONTES, L. O.; DIAS, J. R. M.; SILVA, M. I. L. O Uso de Agrotóxicos na Agricultura e suas Consequências Toxicológicas e Ambientais. **Agropecuária Científica no Semi-Árido**, v. 7, n. 2, p. 6-12, 2011.
- TURABIK, M.; OTURANO, N.; GÖZMEN, B.; OTURANO, M. A. Efficient removal of insecticide “imidacloprid” from water by electrochemical advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 21, p. 8387-8397, 2014.