

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

FLAVIA FREITAS GUIMARÃES

**REMOÇÃO DE IMIDACLOPRID DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
CASCA DO TAMARINDO (*Tamarindus Indica L.*)**

APUCARANA

2023

FLAVIA FREITAS GUIMARÃES

**REMOÇÃO DE IMIDACLOPRID DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM
CASCA DO TAMARINDO (*Tamarindus Indica L.*)**

***Removal of imidacloprid from aqueous solutions by adsorption on tamarind
bark (*Tamarindus Indica L.*)***

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química do curso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química (PPGEQ) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientadora: Prof.^a Dra. Maraísa Lopes de Menezes

Coorientador: Prof.^o Dr. Nehemias Curvelo Pereira

APUCARANA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Apucarana**



FLAVIA FREITAS GUIMARAES

**REMOÇÃO DE IMIDACLOPRID DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ADSORÇÃO EM CASCA DO TAMARINDO
(TAMARINDUS INDICA L.)**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 10 de Agosto de 2023

Dra. Maraisa Lopes De Menezes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Maria Carolina Sergi Gomes, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Nehemias Curvelo Pereira, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Dra. Rubia Michele Suzuki, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dr. Wardleison Martins Moreira, Doutorado - Universidade Estadual de Maringá (Uem)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 14/08/2023.

Dedico este trabalho aos meus pais, Valdivino S. Guimarães e Márcia Cléssia de F. Guimarães e aos meus tios, Divina Rondon e Paulo Rondon pelo amor, princípios, educação e o apoio incondicional durante toda a jornada.

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos

A Deus, por me abençoar e dar força para superar os obstáculos.

À minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

Aos meus orientadores Prof.^a Dra. Maraísa Lopes de Menezes e Prof.^o Dr. Nehemias Curvelo Pereira, pela sabedoria com que me orientaram nesta trajetória.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pela disponibilização de espaço e estrutura para o desenvolvimento do trabalho.

Ao Laboratório Multiusuário de Apucarana (LAMAP), pelo apoio e estrutura fornecida para o desenvolvimento da pesquisa.

À Secretaria do Curso e ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, por todo apoio e dedicação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

A todos que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Quando os pés estão corretos, todo o resto nos
acompanha.
(LEWIS, 2002).

RESUMO

O Brasil é considerado um dos maiores consumidores de defensivos agrícolas, sendo o inseticida imidacloprid está entre os dez agrotóxicos mais vendidos. Devido à sua toxicidade, não biodegradabilidade e a bioacumulação nas fontes fluviais, ele tem se tornado uma profunda preocupação ambiental. Dentre as diversas técnicas que podem ser utilizadas para a remoção desse contaminante, encontra-se o processo de adsorção. Com isso, há muitos estudos no desenvolvimento de adsorventes provenientes de materiais orgânicos, apresentando resultados satisfatórios na remoção de defensivos agrícolas em soluções aquosas. A casca do tamarindo é um resíduo agroindustrial de elevada importância, devido à sua abundância e disponibilidade. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a capacidade de remoção do inseticida imidacloprid pela casca do tamarindo utilizada como material adsorvente. Inicialmente, a casca do tamarindo foi submetida à secagem e selecionou-se o diâmetro médio de partícula de 0,425 mm para o estudo. Posteriormente, foi caracterizado em termos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise de área específica por fisissorção do N₂ (BET), ponto de carga zero, espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Os testes preliminares de adsorção foram realizados em sistema batelada, avaliando-se a influência do pH e a dosagem da massa do adsorvente. Com as melhores condições obtidas nos testes preliminares foram realizados o estudo da cinética durante durante 24 horas e o equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, e por fim avaliou-se a capacidade de regeneração do adsorvente. Na caracterização do adsorvente verificou-se pelo MEV e pelo BET que a casca é um material pouco poroso, apresentando baixa área específica (1,823 m²g⁻¹) e um diâmetro médio de poros (5,714 nm), sendo classificados na região de mesoporos. Pelo FTIR visualizaram-se modificações nas bandas características de carbonilas e hidroxilas, indicando que a adsorção pode ter ocorrido por meio de ligações de hidrogênio e interações do tipo π-π. A casca de tamarindo apresentou um pH_{pzc} de 5,10 ± 0,10. Nos testes preliminares, observou-se que nos pHs entre 6,0 e 9,0 obtiveram-se as maiores remoções do imidacloprid. Entretanto, em meio básico ocorre uma elevação da taxa de hidrólise do inseticida. Sendo assim, selecionou-se o pH neutro para a realização dos ensaios seguintes. Já a avaliação da massa do adsorvente teve a melhor remoção em 60,00 mg L⁻¹. No estudo cinético, o modelo cinético de pseudosegunda ordem foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais com um tempo de equilíbrio de 780 min, tendo a capacidade de adsorção de 0,4070 mg g⁻¹ na temperatura de 25±2 °C. Todas as isotermas foram favoráveis, no qual o melhor resultado foi na temperatura de 60 °C, atingindo o equilíbrio aproximadamente de 250,00 mg L⁻¹, com uma capacidade de 39,37 mg g⁻¹, tendo o modelo de Sips o melhor ajuste. Pelo estudo da regeneração do adsorvente foi possível 94,38% do adsorvente no primeiro ciclo. Portanto, a casca do tamarindo pode ser um material alternativo para a remoção do inseticida imidacloprid.

Palavras-chave: biossorventes; inseticidas; lignocelulósicos.

ABSTRACT

Brazil is considered one of the biggest consumers of pesticides, and the insecticide imidacloprid is among the ten best-selling pesticides. Due to its toxicity, non-biodegradability and bioaccumulation in river sources, it has become a major environmental concern. Among the various techniques that can be used to remove this contaminant is the adsorption process. With this in mind, there have been many studies into the development of adsorbents made from organic materials, showing satisfactory results in the removal of pesticides from aqueous solutions. Tamarind peel is a highly important agro-industrial waste due to its abundance and availability. In this context, the aim of this work was to evaluate the removal capacity of the insecticide imidacloprid by tamarind bark used as an adsorbent material. Initially, the tamarind bark was dried and an average particle diameter of 0.425 mm was selected for the study. It was then characterized in terms of scanning electron microscopy (SEM), specific area analysis by N₂ physisorption (BET), zero charge point, infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetric analysis (TGA). Preliminary adsorption tests were carried out in a batch system, evaluating the influence of pH and adsorbent mass dosage. With the best conditions obtained in the preliminary tests, kinetics were studied for 24 hours and the adsorption equilibrium at temperatures of 30, 45 and 60°C, and finally the regeneration capacity of the adsorbent was evaluated. The characterization of the adsorbent showed by SEM and BET that the shell is a low porosity material, with a low specific area (1.823 m² g⁻¹) and an average pore diameter (5.714 nm), being classified in the mesoporous region. The FTIR showed changes in the characteristic carbonyl and hydroxyl bands, indicating that adsorption may have occurred through hydrogen bonds and π-π interactions. The tamarind peel had a pH_{pzc} of 5.10 ± 0.10. In the preliminary tests, it was observed that at pHs between 6.0 and 9.0 the greatest removals of imidacloprid were obtained. However, in a basic medium, the rate of hydrolysis of the insecticide increases. Neutral pH was therefore selected for the subsequent tests. The evaluation of the adsorbent mass showed the best removal at 60.00 mg L⁻¹. In the kinetic study, the pseudo-second order kinetic model was the one that best fitted the experimental data with an equilibrium time of 780 min, with an adsorption capacity of 0.4070 mg g⁻¹ at a temperature of 25±2 °C. All the isotherms were favorable, with the best result being at a temperature of 60 °C, reaching equilibrium at approximately 250.00 mg L⁻¹, with a capacity of 39.37 mg g⁻¹, with the Sips model having the best fit. The study of adsorbent regeneration showed that 94.38% of the adsorbent was recovered in the first cycle. Therefore, tamarind bark could be an alternative material for removing the insecticide imidacloprid.

Keywords: biosorbents; insecticides; lignocellulosics.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Os principais inseticidas neonicotinóides (fabricantes) e ano de introdução no mercado.	20
Figura 2 - Fórmula estrutural do imidacloprid.	22
Figura 3- Os quatro passos da adsorção	25
Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção	28
Figura 5 - Formas possíveis de histereses.....	30
Figura 6- Classificação das isotermas.....	31
Figura 7 - Arranjo espacial da hemicelulose, celulose e lignina nas paredes celulares da biomassa lignocelulósica.....	36
Figura 8 - Estrutura química da celulose.....	37
Figura 9 - Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.....	37
Figura 10 - Representação da estrutura da lignina	38
Figura 11 - Tamarindo.....	39
Figura 12- Fragmentação das cascas do tamarindo.....	43
Figura 13- Comprimento de onda do imidacloprid.....	47
Figura 14- Histograma de distribuição granulométrica	51
Figura 15 - Ponto de carga zero.....	52
Figura 16 - Influência do pH básico.....	53
Figura 17- Análise termogravimétrica (antes e depois da secagem).....	54
Figura 18 - Análise termogravimétrica (tratamento ácido).....	57
Figura 19 - Análise termogravimétrica (tratamento com base).....	59
Figura 20- FTIR (sem tratamento químico)	61
Figura 21- FTIR (tratamento com NaOH).....	62
Figura 22- FTIR (tratamento com HCl).....	64
Figura 23 - Tratamento químico.....	65
Figura 24 - Curva de adsorção e dessorção.....	67
Figura 25 - MEV	68
Figura 26 - Influência do pH na adsorção.....	70
Figura 27- Reação de hidrólise em meio alcalino.....	70
Figura 28 - Deslocamento da banda de absorção.....	71
Figura 29 - Influência da massa.....	72
Figura 30 - Cinética de adsorção.....	73
Figura 31- Cinética de difusão intrapartícula.....	75
Figura 32- Isotermas.....	77
Figura 33 - Isoterma de 30°C	78
Figura 34 - Isoterma de 45°C.....	79
Figura 35 - Isoterma de 60°C.....	80
Figura 36 - FTIR (Após a adsorção na temperatura de 60°C).....	84

Figura 37 - Estudo da regeneração do adsorvente.	85
Figura 38 - Curva de calibração do Imidacloprid.	99

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação toxicológica.	18
Quadro 2 - Classificação do potencial de periculosidade ambiental (PPA).....	19
Quadro 3 - Propriedades do imidacloprid.....	23
Quadro 4 - Fisissorção <i>versus</i> Quimissorção.....	24
Quadro 5 - Classificação dos inseticidas.....	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Distribuição granulométrica da casca do tamarindo.....	51
Tabela 2 - Comparação do valor pH _{pcz} para diversas cascas	53
Tabela 3 - Análise termogravimétrica (casca de tamarindo – antes da secagem)	55
Tabela 4 - Análise termogravimétrica (após secagem).	55
Tabela 5 - Análise termogravimétrica (casca do tamarindo- pH 1).....	57
Tabela 6 - Análise termogravimétrica (Tratamento com base).....	59
Tabela 7- Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro (sem tratamento).	66
Tabela 8 - Ajustes dos modelos cinéticos.	74
Tabela 9- Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula.....	76
Tabela 10 - Ajustes matemáticos isoterma de 30°C.....	79
Tabela 11- Ajustes matemáticos isoterma de 45°C.....	80
Tabela 12- Ajustes matemáticos isoterma de 60°C.....	81
Tabela 13- Termodinâmica de adsorção	82

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BET	Brunauer-Emmett-Teller
COMANA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura, do inglês <i>Food and Agriculture Organization</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
IRAC	Comitê de ação à resistência a inseticidas
NBR	Normas Brasileiras
MAPA	Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PCZ	Ponto de carga zero
PPA	Potencial de periculosidade ambiental
TGA	Análise Termogravimétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Constante de equilíbrio de Temkin ($L\text{ mg}^{-1}$)
B	Constante relacionada com o calor de adsorção de Temkin
b_s	Constante de adsorção de Sips ($L\text{ mg}^{-1}$)
B_s	Relaciona a energia de interação com a superfície ($L\text{ mg}^{-1}$)
C_d	Relacionada com a espessura da camada limite de difusão (mg g^{-1})
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1})
C_s	Concentração para formar uma monocamada sobre a superfície do adsorvente (mg L^{-1})
C_0	Concentração inicial (mg L^{-1})
HCl	Ácido clorídrico
K_a	Constante de equilíbrio termodinâmica
k_{dif}	Constante da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1}\text{ min}^{-1/2}$)
K_F	Constante de capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg g}^{-1} (\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$)
K_L	Constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir ($L\text{ mg}^{-1}$)
k_1	Constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1})
k_2	Constante da taxa de adsorção de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1}\text{ min}^{-1}$)
m_s	Parâmetro adimensional de Sips
n	Constante de equilíbrio adimensional do modelo de Freundlich
NaOH	Hidróxido de sódio
Q	Quociente de equilíbrio;
q_e	Quantidade do soluto adsorvido no equilíbrio (mg g^{-1})
$q_{\text{máx}}$	Capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})
q_t	Capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1})
T	Temperatura
T	Tempo (min)
ΔG°	Variações da energia livre de Gibbs padrão
ΔH°	Variações da entalpia padrão
ΔS°	Variação da entropia padrão
α	Taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1}\text{ h}^{-1}$)
β	Relação do grau de cobertura da superfície (g mg^{-1})

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Defensivos agrícolas	17
2.1.1	Classificação dos agrotóxicos	18
2.1.2	Neonicotinóides	19
<u>2.1.2.1</u>	<u>Imidacloprid</u>	<u>22</u>
2.2	Adsorção	23
2.2.1	Cinética de adsorção	25
<u>2.2.1.1</u>	<u>Modelo de pseudoprimeira ordem</u>	<u>26</u>
<u>2.2.1.2</u>	<u>Modelo de pseudossegunda ordem</u>	<u>26</u>
<u>2.2.1.3</u>	<u>Modelo de Elovich</u>	<u>27</u>
<u>2.2.1.4</u>	<u>Modelo de difusão intrapartícula</u>	<u>27</u>
2.2.2	Isotermas de adsorção	28
<u>2.2.2.1</u>	<u>Isoterma de Langmuir</u>	<u>32</u>
<u>2.2.2.2</u>	<u>Isoterma de Freundlich</u>	<u>33</u>
<u>2.2.2.3</u>	<u>Isotermas de Temkin</u>	<u>33</u>
<u>2.2.2.4</u>	<u>Isotermas de Sips</u>	<u>34</u>
2.2.3	Termodinâmica de adsorção	34
2.2.4	Biossorventes	35
<u>2.2.4.1</u>	<u>Utilização de biossorventes para remoção de defensivos agrícolas</u>	<u>38</u>
<u>2.2.4.2</u>	<u>Tamarindo (<i>Tamarindus indica</i> L.)</u>	<u>39</u>
<u>2.2.4.2.1</u>	<u>Aplicações do tamarindo como biossorvente</u>	<u>40</u>
2.3	Conclusões da revisão bibliográfica	41
3	OBJETIVOS	42
3.1	Objetivo Geral	42
3.2	Objetivos Específicos	42
4	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Preparação da solução estoque de imidacloprid	43
4.2	Preparação do material adsorvente	43
4.3	Caracterização dos materiais adsorventes	44
4.3.1	Análise granulométrica	44
4.3.2	Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	44
4.3.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	45

4.3.4	Área Específica, Volume de Poros e Diâmetro Médio de Poro (BET)	45
4.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
4.3.6	Espectroscopia de infravermelho (FTIR)	46
4.4	Ensaio de adsorção.....	46
4.4.1	Avaliação da influência do pH	48
4.4.2	Avaliação da influência da massa do adsorvente.....	48
4.4.3	Determinação da cinética de adsorção	48
4.4.4	Determinação experimental das isotermas	49
4.4.5	Termodinâmica de adsorção	49
4.4.6	Estudo da regeneração do adsorvente.....	50
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	50
5.1	Caracterização dos materiais adsorvente	50
5.1.1	Análise granulométrica	50
5.1.2	Ponto de carga zero (pH _{PCZ})	52
5.1.3	Análise Termogravimétrica (TGA)	54
<u>5.1.3.1</u>	<u>Análise Termogravimétrica (TGA) com tratamento</u>	<u>56</u>
5.1.4	Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	60
<u>5.1.4.1</u>	<u>Espectroscopia no infravermelho (FTIR) com tratamento</u>	<u>62</u>
5.1.5	Análise de superfície específica (Fisissorção N ₂).....	66
5.1.6	Microscopia eletrônica de varredura MEV	68
5.2	Ensaio de adsorção.....	69
5.2.1	Influência do pH.....	69
5.2.2	Influência da massa.....	72
5.2.3	Cinética de adsorção.....	73
<u>5.2.3.1</u>	<u>Cinética de difusão intrapartícula</u>	<u>75</u>
5.2.4	Isotermas de adsorção	76
5.2.5	Termodinâmica de adsorção	82
5.2.6	Espectroscopia no infravermelho (FTIR) após adsorção.....	83
5.2.7	Estudo da regeneração do adsorvente.....	85
6	CONCLUSÕES	87
	REFERÊNCIAS.....	89
	APÊNDICE A- CURVA DE CALIBRAÇÃO	98
	ANEXO A- CLASSIFICAÇÃO DOS INSETICIDAS	100

1 INTRODUÇÃO

Em virtude do rápido crescimento populacional e a ameaça à segurança alimentar global, demandou-se uma dependência crescente de produtos químicos para alavancar a produtividade. Com isso, diversos defensivos agrícolas (inseticidas, acaricidas, herbicidas, fungicidas e raticidas) foram desenvolvidos para serem utilizados na agricultura para o controle de insetos, nematóides, roedores, ervas daninhas e fungos (EL-NAHHAL; EL-NAHHAL, 2021).

Os inseticidas são defensivos agrícolas que promovem o controle dos insetos tornando-os menos propensos aos ataques nos meios de cultura, potencializando, assim, a produção (ALSAFRAN *et al.*, 2022). Os neonicotinóides são uma classe de inseticidas derivados da nicotina. Esse grupo de inseticida causa uma estimulação nervosa com o bloqueio dos receptores nicotínicos de acetilcolina no sistema nervoso central do inseto, paralisando-o até a morte (ALSAFRAN *et al.*, 2022; EWERE *et al.*, 2019).

O primeiro inseticida neonicotinóide desenvolvido foi o imidacloprid, o qual foi sintetizado pela primeira vez em 1985 pelo professor Shinzo Kagabu, quando era pesquisador no projeto de desenvolvimento de inseticida na *Nihon Tokushu Noyaku Seizo* (atualmente *Bayer CropScience*) no Japão (TOMIZAWA; CASIDA, 2011). Posteriormente, em 1991, a empresa alemã *Bayer CropScience* lançou-o no mercado. Hoje em dia, o imidacloprid está entre os dez defensivos agrícolas mais vendidos no Brasil, sendo o primeiro da sua classe (REZENDE-TEIXEIRA *et al.*, 2022).

Um dos principais problemas ambientais enfrentados pela humanidade é a crescente contaminação dos corpos hídricos com diversos compostos químicos. Existem inúmeras maneiras que os defensivos agrícolas podem atingir e contaminar os corpos d'água, como destaque, tem-se o processo de lixiviação, que é responsável pela contaminação de águas subterrâneas (VRYZAS, 2018).

Os defensivos agrícolas altamente solúveis em água como o imidacloprid, são mais propensos a serem movidos por escoamento durante a chuva ou irrigação. No entanto, os defensivos agrícolas absorvidos no solo também podem ser movidos através de partículas suspensas. A aplicação por pulverização, a utilização de sementes revestidas de agrotóxicos, e a dispersão pelo vento, também provocam a contaminação das águas superficiais (VRYZAS, 2018).

A remoção destes poluentes é de grande importância, assim, diversas pesquisas têm sido realizadas para propor métodos de tratamento economicamente viáveis e eficientes. Nas últimas décadas, o uso de materiais lignocelulósicos (fibras ou cascas de vegetais e sementes), têm sido estudados como adsorventes alternativos para a remoção de resíduos químicos de soluções aquosas (NERIS *et al.*, 2019).

A biomassa vegetal possui macromoléculas, tais como: celulose, hemicelulose, pectina, lignina, além das proteínas e grupos funcionais como carboxila e tiol, os quais proporcionam uma capacidade adsorviva que pode ser empregada para a remoção de contaminantes químicos presentes em efluentes aquosos (COSTA *et al.*, 2020). Com isso, alguns pesquisadores avaliaram a capacidade de adsorção dos materiais lignocelulósicos na remoção de defensivos agrícolas em soluções aquosas. Por exemplo, cascas de castanhas (COBAS *et al.*, 2016) e cascas de *Eucalyptus tereticornis* L. (MANDAL; SINGH, 2015) tem sido avaliadas como potenciais adsorventes.

A biossorção, quando comparada a outros tratamentos utilizados para a descontaminação de efluentes, oferece algumas vantagens econômicas, pois possuem baixo custo operacional, facilidade de manuseio, possibilidade de regeneração e reutilização, em simultâneo, demonstram uma boa capacidade de remoção de contaminantes em soluções aquosas e a possibilidade de recuperação de componentes de valor agregado por dessorção (VARALA *et al.*, 2016; NERIS *et al.*, 2019).

A fruticultura é um setor agrícola de grande relevância para o Brasil, pois possui excelente atrativo devido à sua diversidade, contribuindo para o país um papel econômico, social e alimentar. O Nordeste brasileiro tem ocupado posição de destaque na produção e na comercialização de frutas, entre as espécies, o tamarindeiro (*Tamarindus indica* L.) tem grande destaque devido à sua crescente participação no agronegócio da região (QUEIROZ, 2010; FERREIRA, 2018).

Os resíduos gerados na extração da polpa do tamarindo são materiais lignocelulósicos que apresentam algumas propriedades que favorecem o processo de adsorção. Com isso, o foco do presente estudo é avaliar a eficiência da casca do tamarindo (*Tamarindus indica* L.) para a remoção do inseticida imidacloprid em soluções aquosas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A fundamentação teórica do presente estudo abordará os conceitos de defensivos agrícolas, especificamente do inseticida imidacloprid, além de um possível método de tratamento para efluentes contendo este inseticida que é o processo de adsorção, tendo o foco principal os bioissorventes provenientes dos processos agroindustriais e, por fim, aplicações dos resíduos gerados no processo de extração da polpa do tamarindo como adsorventes.

2.1 Defensivos agrícolas

Segundo a *Food and Agriculture Organization* (FAO) os defensivos agrícolas são definidos como qualquer substância ou mistura de compostos químicos/biológicos, utilizados para repelir, destruir ou controlar qualquer praga ou para potencializar/regularizar o crescimento das plantas (FAO, 2023).

No Brasil, a descrição se faz mediante ao decreto nº 4.074, de 04 de janeiro de 2002, que regulamenta a Lei nº 7.802, de 11 de julho de 1989, que declara que os agrotóxicos e afins são:

Produtos e agentes de processos físicos, químicos ou biológicos, destinados ao uso nos setores de produção, no armazenamento e beneficiamento de produtos agrícolas, nas pastagens, na proteção de florestas, nativas ou plantadas, e de outros ecossistemas e de ambientes urbanos, hídricos e industriais, cuja finalidade seja alterar a composição da flora ou da fauna, a fim de preservá-las da ação danosa de seres vivos considerados nocivos, bem como as substâncias e produtos empregados como desfolhantes, dessecantes, estimuladores e inibidores de crescimento (BRASIL, 2002a).

Estima-se que as pragas e doenças são responsáveis pela redução de 20% a 40% da produção agrícola global por ano, o que contribui para a insegurança alimentar (FAO, 2023). Com isso, diversos defensivos agrícolas vêm sendo desenvolvidos com intuito de potencializar a produtividade.

O Brasil apresentou um aumento significativo no uso de agrotóxicos nas últimas duas décadas. Em 2021, foram aprovados 499 novos agrotóxicos, dos quais 422 são químicos e apenas 77 são categorizados como agrotóxicos biológicos. No entanto, apesar do crescente número de agrotóxicos sendo lançados no Brasil, a

maioria dos produtos aprovados continua a se enquadrar em compostos químicos tradicionalmente nocivos (REZENDE-TEIXEIRA, 2022).

Além do número de produtos aprovados, o volume de defensivos agrícolas utilizados no Brasil aumentou nos últimos 30 anos, colocando o país entre os três maiores consumidores do mundo, sendo que os dez produtos mais comercializados são: glifosato, 2,4-D, mancozeb, atrazina, acefato, clorotalonil, malation, enxofre, imidacloprid e clorpirifós (REZENDE-TEIXEIRA, 2022).

2.1.1 Classificação dos agrotóxicos

Segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS), são registradas cerca de 20 mil mortes por ano devido ao consumo de agrotóxicos. A contaminação pode ocorrer durante o manuseio mediante inalação, contato dérmico ou por via oral e, também, pode dar-se pelo consumo diário de alimentos e água contaminada (BRASIL, 2022).

Com isso, os órgãos de fiscalização, como a ANVISA estabelece critérios para classificar os defensivos agrícolas de acordo com sua toxicidade e o seu potencial de periculosidade ambiental (PPA) que, por meio da resolução da diretoria colegiada - RDC n° 294, de 29 de julho de 2019, estabelece a classificação dos agrotóxicos de acordo com sua toxicidade, como apresentado no Quadro 1.

Quadro 1 - Classificação toxicológica.

CLASSIFICAÇÃO	TOXICIDADE	FAIXA
Categoria 1	Extremamente tóxico	Vermelha
Categoria 2	Altamente tóxico	Vermelha
Categoria 3	Moderadamente tóxico	Amarela
Categoria 4	Pouco tóxico	Azul
Categoria 5	Improvável de causar dono agudo	Azul
Não classificado	Não classificado	Verde

Fonte: adaptado de BRASIL (2019)

No início dos anos 90 no IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) foi desenvolvido um sistema de classificação de substâncias químicas em relação ao seu PPA, o qual leva em consideração uma avaliação ambiental da substância, ou seja, quando um produto agrotóxico é aplicado, interessa saber o seu potencial de transporte e sua permanência entre os compartimentos ambientais: ar, solo e água (BRASIL, 2017). A classificação dos agrotóxicos conforme o seu potencial de periculosidade ambiental está apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 - Classificação do potencial de periculosidade ambiental (PPA).

CLASSIFICAÇÃO	POTENCIAL DE PERICULOSIDADE AMBIENTAL
Classe I	Altamente perigoso
Classe II	Muito perigoso
Classe III	Perigoso
Classe IV	Pouco perigoso

Fonte: adaptado de BRASIL (2017)

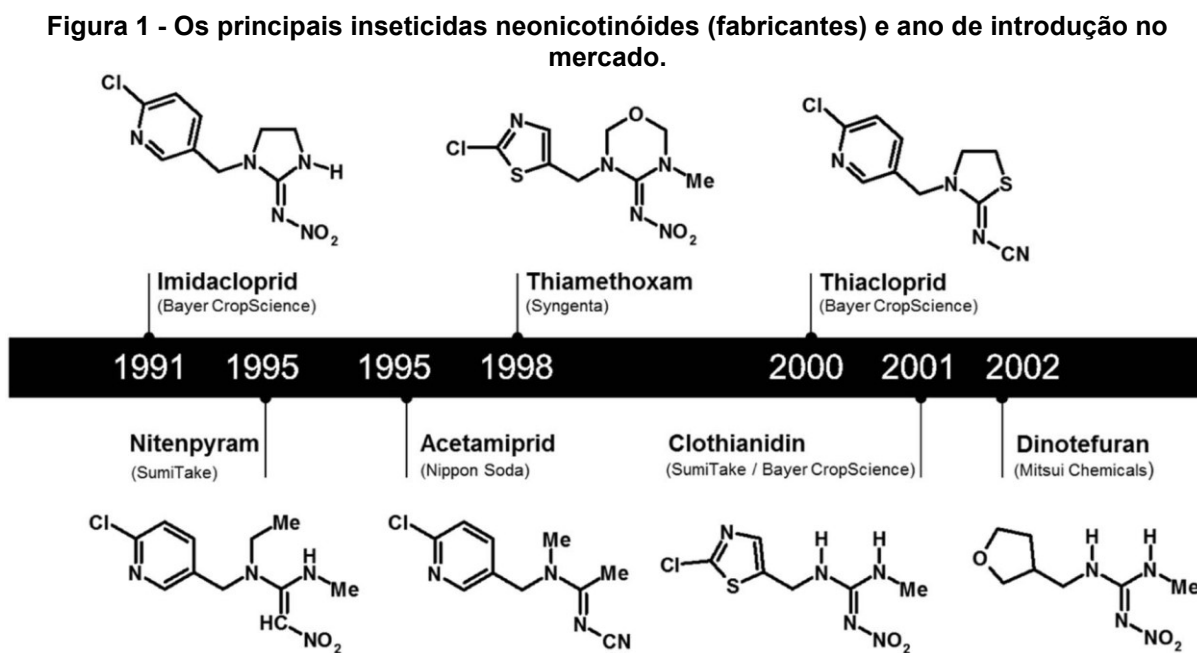
Os agrotóxicos são classificados segundo a sua finalidade, como, por exemplo, para combate de insetos (inseticidas), plantas daninhas (herbicidas), fungos (fungicidas), ácaros (acaricidas), entre outros (BRASIL, 2022).

Os inseticidas são divididos conforme o modo de ação e grupo químico, como descrito no Anexo A. Um exemplo de modo de ação dos inseticidas, são os moduladores competitivos de receptores nicotínicos da acetilcolina, o qual é subdividido em cinco grupos químicos: Neonicotinóides, Nicotina, Sulfoxamidas, Butenolides e Mesoionícos (IRAC, 2023).

2.1.2 Neonicotinóides

Os neonicotinóides são inseticidas sistêmicos e neuroativos quimicamente derivados da nicotina, e vêm se tornando a categoria de inseticida mais utilizado globalmente desde 1991, quando a empresa alemã Bayer CropScience desenvolveu o primeiro neonicotinóide comercializado mundialmente chamado imidacloprid (CHEN *et al.*, 2023; SU *et al.*, 2023; KLINGELHÖFER *et al.*, 2022). Posteriormente, outros

neonicotinóides foram introduzidos ao mercado, como o nitenpiram e acetamiprid em 1995, tiametoxam em 1998, entre outros (BASS *et al.*, 2015). Na Figura 1 encontra-se a linha do tempo da introdução de alguns inseticidas do grupo neonicotinóides e os seus fabricantes.



Fonte: BASS *et al.* (2015)

Conforme a literatura, apenas 5% do composto ativo neonicotinóide aplicado é absorvido pelas plantas cultivadas, resultando em grandes proporções transferidas para o meio ambiente (WOOD; GOULSON, 2017; ASEPERI *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2023). Com isso, uma gama de pesquisas foram desenvolvidas com intuito de avaliar a dispersão dos defensivos agrícolas.

Os neonicotinóides estão persistentemente presentes no ambiente, como relatado por Zhou *et al.* (2018), nos quais os pesquisadores realizaram um levantamento da presença de inseticidas em áreas residenciais e parques na China. Foram detectados sete neonicotinóides, sendo o imidacloprid o mais frequente, seguido do acetamiprid e do tiametoxam. As concentrações totais de neonicotinóides no solo variaram de 0,27 a 230,76 ng g⁻¹ em parques e de 0,23 a 132,66 ng g⁻¹ em áreas residenciais.

Outros pesquisadores relataram a presença de neonicotinóides em água, como o estudo realizado por Yi *et al.* (2019), que avaliaram a ocorrência de inseticidas neonicotinóides em águas superficiais no sul da China, em que

detectaram, pelo menos, um ou dois neonicotinóides, sendo o imidacloprid, tiametoxan e acetamiprid os mais frequentes e a quantidade total de neonicotinóides na água superficial variou de 92,6 a 321 ng L⁻¹. Nos Estados Unidos, pelo menos um neonicotinóide foi detectado em 63% dos 48 riachos de água doce pesquisados (HLADIK; KOLPIN, 2015). Em Sydney na Austrália, foi realizado um levantamento em águas fluviais, e foi constatado que 93% das amostras analisadas continham dois ou mais neonicotinóides na faixa de concentração entre 0,06 a 4,5 µg L⁻¹ (SÁNCHEZ-BAYO; HYNE, 2014).

Em Hangzhou na China, um grupo de pesquisadores avaliaram a presença de inseticidas no sistema de água potável. No estudo foram coletadas 16 amostras de águas superficiais de dois rios e pelo menos dois neonicotinóides foram identificados e, 93% das amostras apresentaram três inseticidas, sendo o imidacloprid detectado em todas. Posteriormente, os pesquisadores avaliaram o processo realizado pelas estações de tratamento de água potável, e constataram que o tratamento removeu, aproximadamente, 50% dos neonicotinóides, entretanto, 68 das 71 amostras coletadas em torneiras domésticas continham pelo menos um inseticida, com concentrações médias de 5,8 ng L⁻¹ (LU *et al.*, 2020).

A presença de inseticida em água potável também foi relatada por outros pesquisadores, como Klarich *et al.* (2017), que coletaram amostras periódicas de água da torneira na Universidade de Iowa durante sete semanas após o plantio de milho/soja em 2016. Os autores relataram a presença persistente de clotianidin, imidacloprid e tiametoxam em concentrações variando de 0,24 a 57,3 ng L⁻¹.

A presença de neonicotinóides não é relatada apenas nas fontes fluviais ou solo, mas, também, em alimentos, como mencionado em um estudo realizado por Lachat e Glauser (2018). Os autores avaliaram a presença de cinco neonicotinóides em leite (vaca, ovelha, cabra, humano e leite em pó) e observaram que 90% das amostras testaram positivo para pelo menos um inseticida, com níveis totais médios de 16,1±13,1 pg mL⁻¹. As três amostras de leite materno avaliadas, testaram positivo para o imidacloprid e a concentração variou-se entre 3,5 a 6,5 pg mL⁻¹.

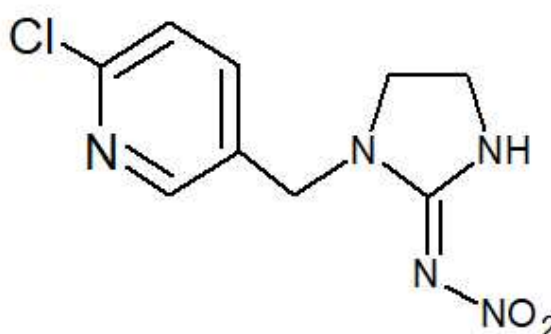
Conforme dito anteriormente, os neonicotinóides apresentam grandes vantagens no controle de pragas, potencializando a produção de alimentos (HAN; TIAN; SHEN, 2018). Entretanto, podem causar diversos efeitos em organismos não alvos, como relatado por Ihara e Matsuda (2018), que abordam os impactos causados em polinizadores como as abelhas.

Em 2014, Lonare e colaboradores avaliaram a neurotoxicidade causada pelo imidacloprid em ratos machos, onde os animais foram expostos por via oral ao pesticida (45 e 90 mg kg⁻¹ de peso corporal) e o estudo demonstrou que a exposição durante 28 dias causou uma diminuição significativa na atividade locomotora espontânea e estimulou a sensação de dor acompanhada de alterações patológicas no cérebro dos ratos. Em outro estudo realizado em ratas, os autores observaram alterações patomorfológicas significativas em folículos (folículos antrais e folículos atrésicos), juntamente com a diminuição do peso do ovário no grupo tratado com uma concentração dietética de 20 mg kg⁻¹ de peso corporal de imidacloprid diariamente por 90 dias (KAPOOR; SRIVASTAVA; SRIVASTAVA, 2011).

2.1.2.1 Imidacloprid

Imidacloprid (C₉H₁₀ClN₅O₂) é um inseticida pertencente ao grupo químico neonicotinóide. A sua ação sistêmica nas culturas do algodão, arroz, batata, cana-de-açúcar, feijão, fumo, milho, soja, tomate e trigo, apresentam controle para os alvos biológicos. Na Figura 2 encontra-se a sua fórmula estrutural.

Figura 2 - Fórmula estrutural do imidacloprid.



Fonte: Autoria própria (2023)

O imidacloprid apresenta uma alta solubilidade em água, como mencionada no Quadro 3, o que proporciona a este inseticida ser um produto perigoso para o meio ambiente, pois se torna mais propenso a ser movido por meio de escoamento durante a chuva ou irrigação, contaminando, assim, as fontes fluviais, como relatado em diversos estudos, tais como, Hladik e Kolpin (2015), Klarich *et al.* (2017), Yi *et al.* (2019) e Lu *et al.* (2020).

Quadro 3 - Propriedades do imidacloprid.

PROPRIEDADE	VALOR
Solubilidade em água (20°C)	610 mg L ⁻¹
Ponto de degradação	230 °C
Constante da lei de Henry (25°C)	1,7 x 10 ⁻¹⁰ Pa m ³ mol ⁻¹
pKa	1,56 e 11,10
Massa molar	255,661 g mol ⁻¹

Fonte: Autoria própria (2023)

Conforme o registro MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) sob nº 10409, o imidacloprid é classificado como um produto pouco tóxico (Categoria 4) e com um potencial de periculosidade ambiental da classe III, ou seja, um produto perigoso ao meio ambiente (BRASIL, 2021).

Segunda a Resolução-RDC nº 347, de 16 de dezembro de 2002, a dose diária máxima aceitável do imidacloprid é de 0,05 mg por kg de peso corpóreo (BRASIL, 2002b). Entretanto, os seres humanos estão expostos por diversas formas a este inseticida, como pela alimentação (LACHAT; GLAUSER, 2018) e pela água, como relatado por Klarich *et al.* (2017) e Lu *et al.* (2020), os quais mencionam que os tratamentos de água atuais, não são capazes de reter de forma eficiente os neonicotinóides.

Desta maneira, há uma preocupação mundial dos possíveis efeitos que estes contaminantes podem provocar em um longo prazo no organismo humano motivando, assim, a busca constante por novos tratamentos. O tratamento de água por adsorção vem sendo muito estudado para a remoção de contaminantes das fontes fluviais, decorrente da sua eficiência e praticidade (PELENZ *et al.*, 2023).

2.2 Adsorção

O fenômeno de adsorção é conhecido há mais de um século e, desde sua descoberta, vem sendo utilizado em diversas aplicações, incluindo purificação do ar, recuperação de nutrientes, detecção de produtos químicos, purificação de combustíveis, tratamento de águas residuais, purificação de água, entre outros

(PELENZ *et al.*, 2023). A adsorção é uma operação de transferência de massa, que consiste na aderência das moléculas da fase fluida (adsorvato) sobre a superfície de um sólido poroso (adsorvente) possibilitando, assim, a separação dos componentes desse fluido, sendo um dos métodos mais aplicados para um processo de separação e purificação (HOWE *et al.*, 2016).

Existem dois tipos principais de adsorção: a física e a química. Na adsorção física, também chamada de fisissorção, há uma interação de van der Waals, ou seja, uma interação fraca entre o adsorvato e o adsorvente. A entalpia de adsorção está na faixa de $-0,5$ a 5 kcal mol^{-1} e, nesta categoria de adsorção, podem se formar camadas moleculares sobrepostas, entretanto, a força de adsorção diminui com o aumento do número de camadas (SCHMAL, 2010).

Na adsorção química ou quimissorção, há uma interação forte entre o adsorvato e o adsorvente, e as moléculas tendem a se acomodar em sítios que propiciem o número de coordenação máximo com o adsorvente. As entalpias de quimissorção são da ordem de 10 a $100 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo a mesma ordem de grandeza das ligações químicas (SCHMAL, 2010; ATKINS; PAULA, 2018). No Quadro 4 é possível observar as principais diferenças entre a fisissorção e a quimissorção.

Quadro 4 - Fisissorção versus Quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Baixo calor de adsorção (<2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação);	Alto calor de adsorção (>2 ou 3 vezes o calor latente de evaporação);
Não específica;	Altamente específica;
Monocamada ou multicamada. Sem dissociação das espécies adsorvidas. Apenas significativo em temperaturas relativamente baixas;	Apenas monocamada. Pode envolver dissociação. É possível sob uma vasta gama de temperaturas;
Rápido, não ativada, reversível. Não há transferência de elétrons embora possa ocorrer a polarização do adsorvato.	Ativada, pode ser lenta e irreversível. Transferência de elétrons levando à formação de ligações entre o adsorvente e o adsorvato.

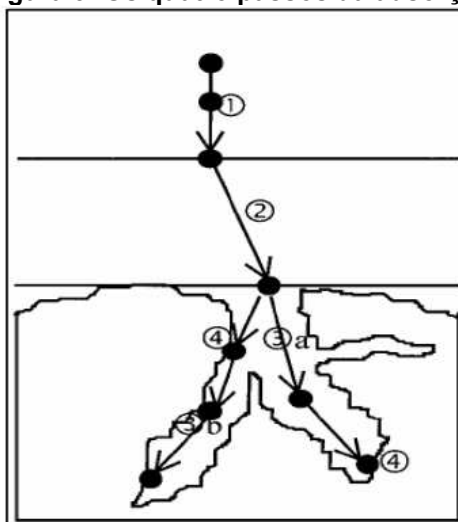
Fonte: RUTHVEN (1984).

O processo de adsorção pode ser influenciado por diversos fatores, que estão relacionados com as condições operacionais, tais como, tempo de contato, temperatura, velocidade de agitação, concentração inicial do soluto e o pH do meio, ou ainda, em relação às características do adsorvente, como: a área superficial, o tamanho do poro, a densidade, a presença de grupos funcionais em sua superfície e sua hidrofobicidade. Depende, também, das propriedades do adsorvato, como a polaridade, o tamanho da molécula, sua solubilidade e acidez ou basicidade (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

2.2.1 Cinética de adsorção

A cinética do processo de adsorção é controlada pela taxa de transferência de massa do soluto presente na fase fluida para a superfície do adsorvente (HOWE *et al.*, 2016). Sendo assim, a cinética de adsorção relaciona a concentração do adsorvato com o tempo e pode ser conduzida por uma sucessão de etapas, conforme ilustrado na Figura 3.

Figura 3- Os quatro passos da adsorção



Fonte: Valencia, 2007

1. Transporte no seio da solução: envolve o movimento das moléculas do adsorvato através do seio da solução líquida para a camada-limite de líquido existente nas proximidades da partícula do adsorvente;

2. Transporte por difusão mediante a camada limite: processo denominado difusão externa, ou seja, neste estágio, o adsorvato é transportado por difusão através da camada limite até atingir a entrada dos poros do adsorvente;

3. Transporte através dos poros: ocorre o transporte do adsorvato no interior dos poros por uma combinação de (a) difusão molecular através do líquido contido no interior dos poros e (b) difusão interna, ou seja, difusão ao longo da superfície do adsorvente;

4. Adsorção: nesta fase ocorre a adsorção do adsorvato em um sítio do adsorvente, podendo envolver diversos mecanismos, tais como: adsorção física, adsorção química, troca iônica, precipitação e complexação (VALENCIA, 2007).

A partir da cinética de adsorção, pode-se determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio de adsorção. Com isso, diversos modelos cinéticos são usados para avaliar o mecanismo em que o processo é regido, entre eles estão os modelos de pseudoprimeira ordem, proposto por Lagergren (1898), o de pseudossegunda ordem, desenvolvido por Ho e Mckay (1999), Elovich, proposto por Roginsky e Zeldovich (1934) e o de difusão intrapartícula, elaborado por Weber e Morris (1963).

2.2.1.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

Uma das primeiras equações para o estudo da cinética de adsorção foi de Lagergren (1898) (modelo de pseudoprimeira ordem), em que se baseia na capacidade de adsorção do sólido, e é dada pela Equação 1.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (1)$$

Em que:

- k_1 : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem (min^{-1});
- q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1});
- q_t : capacidade de adsorção no tempo t (mg g^{-1}).

2.2.1.2 Modelo de pseudossegunda ordem

A equação do modelo de pseudossegunda ordem é dada pela Equação 2 (HO; MCKAY, 1998).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (2)$$

Em que:

- k_2 : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

2.2.1.3 Modelo de Elovich

A equação de Elovich, originalmente apresentada em 1934, é adequada para sistemas com superfícies adsorventes heterogêneas (WU; TSENG; JUANG, 2009). Sua expressão na forma diferencial é dada pela Equação 3.

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp - \beta q(t) \quad (3)$$

Em que:

- α : taxa de adsorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$);
- β : relação do grau de cobertura da superfície (g mg^{-1});
- qt : capacidade de adsorção (mg g^{-1}).

2.2.1.4 Modelo de difusão intrapartícula

Weber e Morris (1963) propuseram um modelo de difusão intrapartícula derivado da lei de Fick, o qual descreve o processo de adsorção por uma série de etapas sucessivas. O modelo é dado pela Equação 4.

$$qt = k_{dif} \underline{t} + C_d \quad (4)$$

Em que:

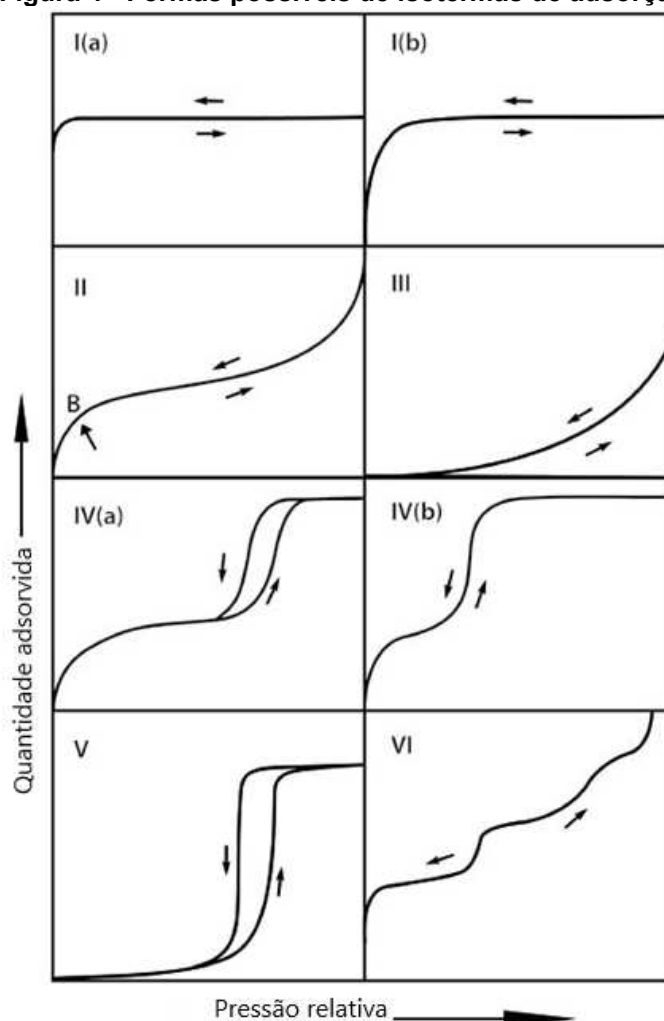
- k_{dif} : constante da difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);
- C_d : constante relacionada com a espessura da camada limite de difusão (mg g^{-1}).

2.2.2 Isotermas de adsorção

O estudo do equilíbrio de adsorção é fundamental para a análise de um adsorvente, o qual pode ser realizado a partir de dados experimentais. Como as moléculas do adsorvato tendem a migrar do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que o equilíbrio seja atingido, e a concentração do soluto na fase fluida permaneça constante, conseqüentemente, a capacidade de adsorção do adsorvente pode ser estabelecida. Assim, é possível determinar por meio de uma isoterma a capacidade máxima de adsorção de um sólido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

As isotermas de fisissorção podem ser agrupadas em seis tipos, conforme a classificação da IUPAC, apresentada na Figura 4. Geralmente, em baixas quantidades de cobertura do adsorvente, as isotermas se limitam a uma forma linear, a qual é nomeada como região da lei de Henry (SING, 1982).

Figura 4 - Formas possíveis de isotermas de adsorção



Fonte: THOMMES *et al.* (2015)

A isoterma do tipo I é típica de uma adsorção química, pois atinge a saturação a baixas pressões relativas formando, assim, apenas uma monocamada, sendo que este perfil de isotermas também pode estar relacionado a sólidos microporosos. As isotermas do tipo I (a) são dadas por materiais microporos estreitos (de largura ~ 1 nm); as isotermas do tipo I (b) são encontradas em materiais com distribuições de tamanho de poro em uma faixa mais ampla, incluindo microporos mais largos ($\sim 2,5$ nm).

As isotermas dos tipos II e III são características do processo de fisissorção em camadas múltiplas que ocorre em sólidos não porosos ou microporosos e, nestes perfis de adsorção, a quantidade adsorvida tende ao infinito quando a pressão relativa é 1.

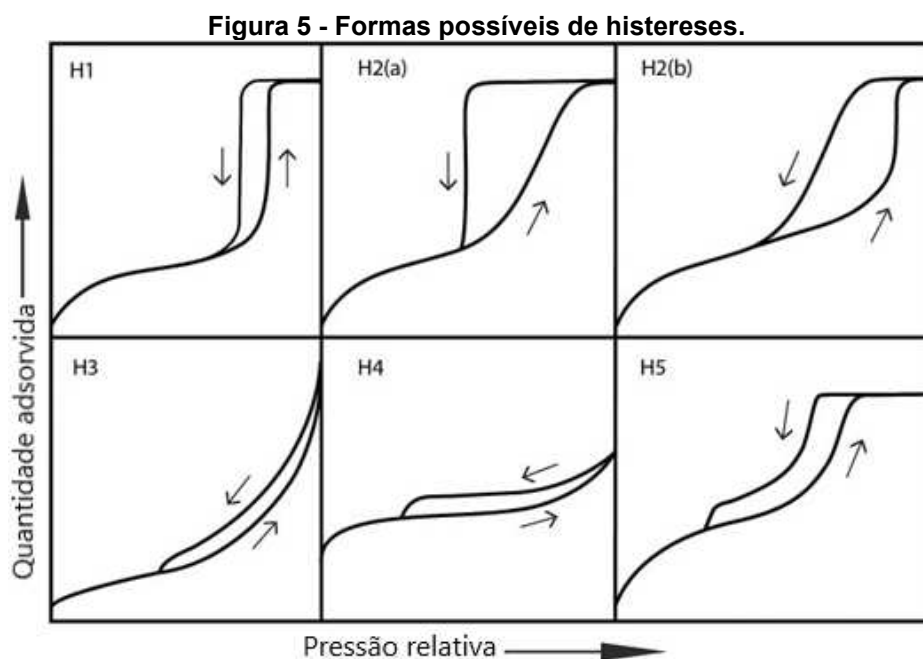
As isotermas dos tipos IV e V representam um processo de fisissorção, quando o sólido é macroporoso ou mesoporoso, e são correspondentes às isotermas dos tipos II e III, respectivamente, desta maneira, a quantidade adsorvida tende a um valor finito que corresponde ao preenchimento dos poros.

A isoterma do tipo VI ocorre em superfícies uniformes, ou seja, ausente de poros, e representa uma adsorção camada a camada, sendo que a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada (SCHMAL, 2010).

No caso de uma isotérmica do tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada de histerese. Isto ocorre quando a largura do poro excede uma certa largura crítica, que depende do sistema de adsorção e da temperatura.

Com adsorventes com mesoporos de menor largura, são observadas isotermas do tipo IVb completamente reversíveis. Em princípio, as isotermas do tipo IVb também são dadas por mesoporos cônicos e cilíndricos que são fechados na extremidade.

Há muitas formas diferentes de histerese, mas os principais tipos são mostrados na Figura 5. Os tipos H1, H2(a), H3 e H4 foram identificados na classificação original da IUPAC de 1985. Cada um dos seis tipos característicos estão relacionados com características particulares da estrutura dos poros e do mecanismo de adsorção.



Fonte: THOMMES *et al.* (2015)

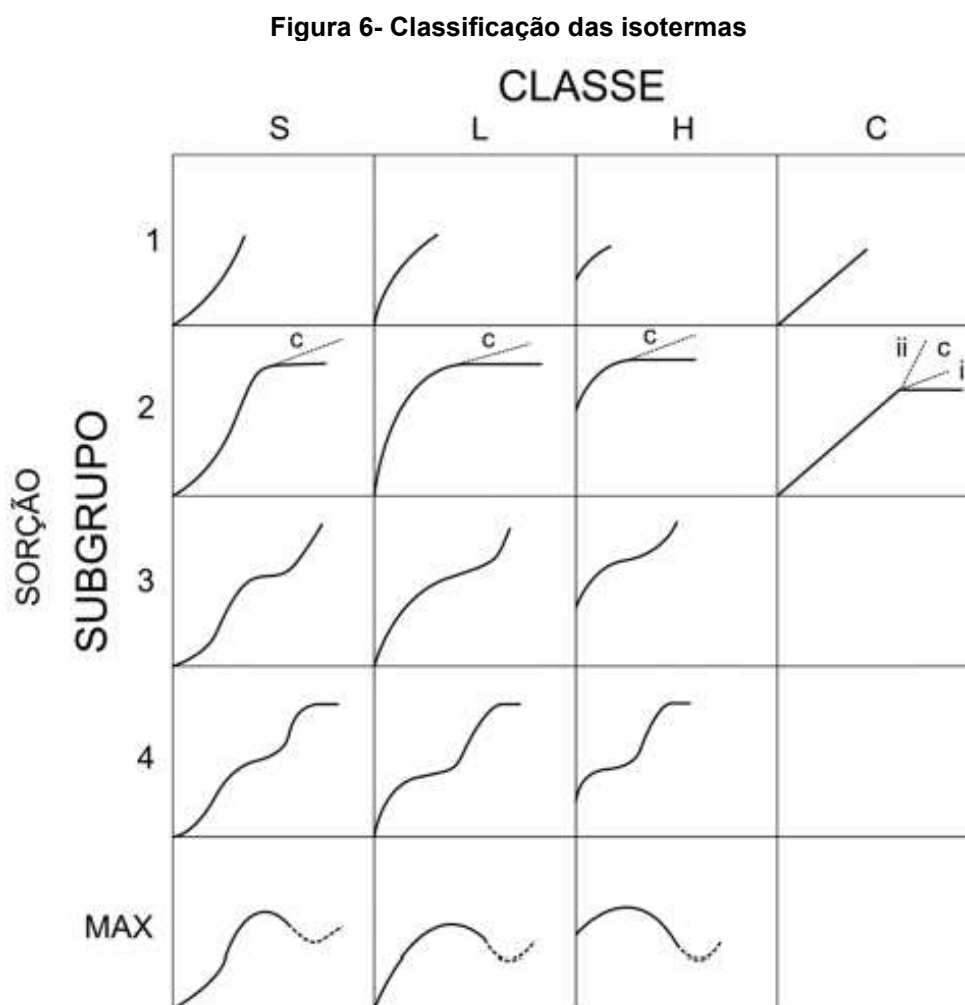
A histerese do tipo H1 é frequentemente relacionada a materiais que exibem uma gama estreita de mesoporos uniformes. Materiais adsorventes que apresentam estruturas de poros mais complexos, ou seja, possui distribuição de tamanho de poro e o formato não são bem definidos, possuem uma histerese de tipo H2. O tipo H2(a), pode ser atribuída ao bloqueio/percolação dos poros. O tipo H2(b) também está associado ao bloqueio dos poros, mas a distribuição do tamanho dos poros é agora muito maior.

O tipo H3 está associado a agregados de partículas semelhantes a placas, que dão origem a poros com forma de fenda. A histerese H4 é algo semelhante, frequentemente associada a poros estreitos. Enquanto o tipo H5, tem uma forma distinta associada a certas estruturas de poros contendo mesoporos abertos e parcialmente bloqueados (SING, 1982; THOMMES *et al.*, 2015).

No contexto da fisissorção, é conveniente classificar os poros segundo a sua dimensão:

- os poros com diâmetros superiores a 50 nm são chamados de macroporos;
- os poros com diâmetros entre 2 nm e 50 nm são chamados de mesoporos;
- os poros com diâmetros inferiores a 2 nm são chamados microporos de (THOMMES *et al.*, 2015).

Uma classificação de isotermas para adsorção em líquidos foi realizada por Giles, Smith e Huitson (1974), as quais são divididas em quatro classes: curvas do tipo S, L, H e C, conforme representado na Figura 6.



Fonte: Giles, Smith e Huitson (1974).

As isotermas do tipo S são esperadas para casos em que há uma forte interação soluto-soluto, ocorrendo a chamada adsorção cooperativa e existem competições pelos sítios do adsorvente. As isotermas do tipo L (Langmuir) indicam que as moléculas adsorvidas possuem uma forte atração intermolecular com o adsorvente. Curvas do tipo H, por sua vez, representam os casos em que o soluto apresenta alta afinidade e é totalmente adsorvido pelo sólido. E as curvas C indica que o número de sítios disponíveis para adsorção não se altera com a concentração da solução.

A divisão dos subgrupos está correlacionada com a formação da curva. No subgrupo 1, encontra-se as isotermas que não tem a formação da monocamada

completa. Enquanto, o subgrupo 2 a monocamada está toda preenchida. O início e o fim da camada seguinte, são descritos pelos subgrupos 3 e 4, respectivamente. O ponto máximo ocorre quando o aumento da concentração do meio, ou seja, a interação soluto-soluto, assim se torna maior que a soluto-adsorvente.

Existem diversos modelos matemáticos que descrevem o comportamento das isotermas de adsorção, tais como: Langmuir, Freundlich, Sips e Temkin.

2.2.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo da isoterma de Langmuir é o mais simples, sendo assim, é uma das equações mais utilizadas para o estudo do processo de adsorção. Esse modelo descreve um comportamento ideal, isto é, que o processo seja reversível, podendo ocorrer, portanto, a dessorção (MAJD *et al.*, 2021). As isotermas de Langmuir apresentam quatro suposições subjacentes:

- A adsorção monocamada ocorre na superfície estruturalmente homogênea;
- cada sítio de adsorção pode conter apenas uma espécie de adsorvato;
- todos os sítios de adsorção são energeticamente equivalentes e independentes;
- não há interação entre moléculas de adsorvato adsorvidas em sítios vizinhos.

O modelo de Langmuir é dado pela Equação 5.

$$q_e = \frac{q_{m\acute{a}x} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (5)$$

Em que:

- q_e : quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- $q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1});
- K_L : constante de interação adsorvato/adsorvente de Langmuir (L mg^{-1});
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1}).

2.2.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é uma equação empírica. A isoterma de Freundlich pode ser aplicada a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e multissítios (MAJD *et al.*, 2021).

O modelo proposto por Freundlich é representado pela Equação 6.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (6)$$

Em que:

- q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg g^{-1});
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- $\frac{1}{n}$: constante relacionada à heterogeneidade da superfície;
- K_F : constante de Freundlich ($\text{mg g}^{-1}(\text{mg L}^{-1})^{-1/n}$).

2.2.2.3 Isotermas de Temkin

O modelo de isoterma de Temkin assume que o calor de adsorção é linear devido à cobertura da camada pelas interações adsorvato/ adsorvato, e a adsorção é caracterizada por uma distribuição de energia uniforme, até um valor máximo (LIANG *et al.*, 2010). A curva do modelo de Temkin pode ser descrita pela Equação 7.

$$q_e = B \ln (A C_e) \quad (7)$$

Em que:

- q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio (mg g^{-1});
- C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg L^{-1});
- A : constante de equilíbrio de Temkin (L mg^{-1});
- B : constante relacionada com o calor de adsorção (RT/b onde, b é relativo ao calor de adsorção, R é a constante universal dos gases ($8,31 \times 10^{-3} \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) e T é a temperatura (K)).

2.2.2.4 Isotermas de Sips

A isoterma de Sips é uma combinação empírica de Langmuir e Freundlich. O modelo Sips é representado pela Equação 8. É uma isoterma indicada para comportamento de adsorção heterogênea. Em concentrações baixas, se torna equivalente à isoterma de Freundlich, já em concentrações altas, o seu comportamento torna-se igual à isoterma de Langmuir (MAJD *et al.*, 2021).

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{b_s C_e^{m_s}}{(1+(b_s C_e)^{m_s})} \quad (8)$$

Em que:

- q_e : quantidade de soluto adsorvido por grama de adsorvente, no equilíbrio (mg g⁻¹);
- $q_{m\acute{a}x}$: capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);
- m_s : parâmetro adimensional de Sips;
- b_s : constante de adsorção de Sips (L mg⁻¹).

2.2.3 Termodinâmica de adsorção

Por meio do estudo dos parâmetros termodinâmicos, tais como, a variação da entalpia padrão (ΔH°), a variação da entropia padrão (ΔS°) e a variação da energia de Gibbs padrão (ΔG°), é possível obter informações relevantes sobre o processo, como a heterogeneidade do adsorvente, se o processo é exotérmico ou endotérmico, a espontaneidade do processo e sobre a natureza física ou química da adsorção.

A variação de energia livre (ΔG) de uma transformação química pode ser calculada pela relação termodinâmica, conforme Equação (9) (LIU, 2009).

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad (9)$$

Em que:

- ΔG° : variação da energia livre de Gibbs padrão (kJ mol⁻¹);
- Q : quociente de equilíbrio;
- T : temperatura absoluta (K);

- R: constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

Quando o sistema atinge o equilíbrio ($\Delta G=0$), o valor do quociente de equilíbrio torna-se igual ao da constante de equilíbrio termodinâmica ($Q=K_a$). Portanto, a variação de energia livre de Gibbs padrão pode ser calculada através da Equação 10 (LIU, 2009).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_a) \quad (10)$$

A dependência da variação da energia livre de Gibbs padrão, com as variações de entalpia padrão e entropia padrão de adsorção é dada pela Equação 11.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (11)$$

Substituindo-se a Equação 10 na 11, é possível obter a Equação de van't Hoff, conforme mostra a Equação 12.

$$\ln(K_a) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (12)$$

Determinando-se os valores da constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção (K_a) para cada uma das diferentes temperaturas pode-se determinar ΔH° e ΔS° , através do coeficiente angular e linear, respectivamente.

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção estão relacionados com a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a), a qual, pode ser determinada por meio das isotermas de adsorção.

2.2.4 Biossorventes

Na década de 1940, o carbono ativado foi introduzido como um importante e eficiente material adsorvente no tratamento de águas residuais, por outro lado, o seu elevado custo de produção e de regeneração dificultou a sua utilização em larga escala (SHRESTHA *et al.*, 2021). Assim, a busca de métodos de tratamento mais acessíveis, fez com que fossem utilizados novos materiais como adsorventes, sendo uma alternativa, os biossorventes.

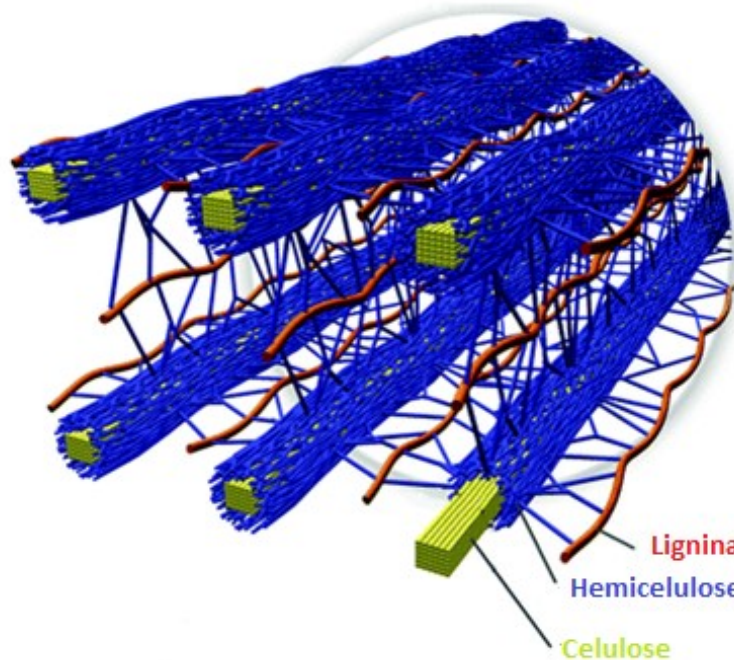
A biossorção é um processo de recuperação ou remoção de poluentes. Essa é uma metodologia promissora por ser barata e ecológica. A adsorção dos poluentes

ocorre por meio da interação físico-química entre o contaminante e o material de origem biológica utilizado como adsorvente (YAASHIKAA *et al.*, 2021).

Os materiais residuais do setor agrícola são materiais lignocelulósicos e estão sendo amplamente estudados para o tratamento de águas residuais. Apresenta diversas vantagens, tais como, custo, eficiência, degradabilidade, abundância, estabilidade química, entre outros (YAASHIKAA *et al.*, 2021).

Os materiais lignocelulósicos são formados por fibras vegetais, tendo a maioria da sua estrutura polimérica composta por lignina, celulose e hemicelulose. Com estes polímeros, são encontrados em menores quantidades os compostos como: pectinas, polifenólicos, proteínas, carboidratos simples, entre outros. Estas macromoléculas proporcionam aos materiais lignocelulósicos a capacidade de adsorver compostos químicos em soluções aquosas (NERIS *et al.*, 2019). Na Figura 7 tem-se o arranjo espacial das macromoléculas constituintes da biomassa.

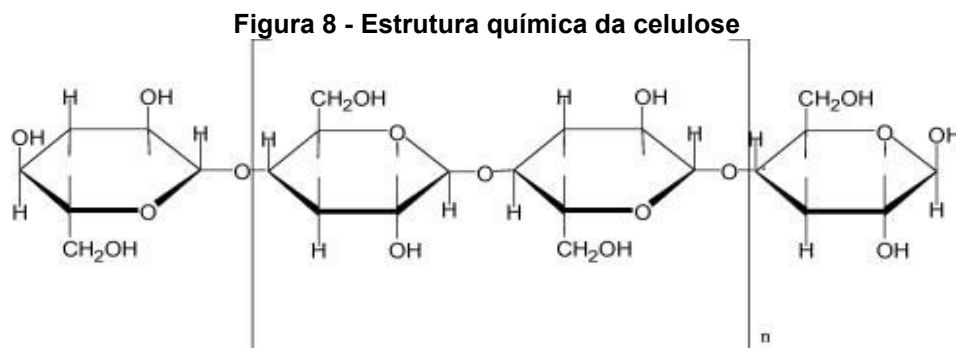
Figura 7 - Arranjo espacial da hemicelulose, celulose e lignina nas paredes celulares da biomassa lignocelulósica.



Fonte: BRANDT *et al.* (2013)

A celulose é um polissacarídeo, formada por anéis de D-glicopiranosose interligadas por ligações β -1,4-glicosídicas (AKIL *et al.*, 2011). Essa unidade repetitiva, conhecida como celobiose, contém seis grupos hidroxila que geram interações do tipo ligações de hidrogênio intramolecular e intermolecular. Estas ligações, a celulose tem uma forte predisposição de formar cristais insolúveis em água

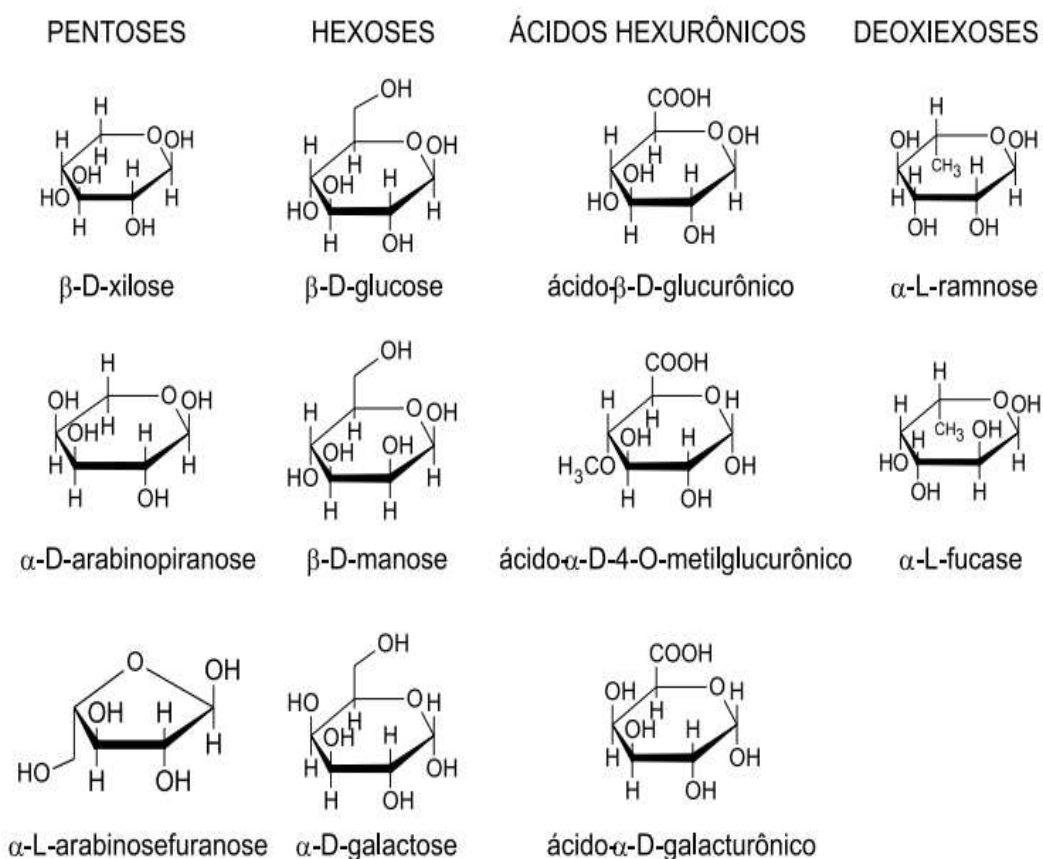
e na maioria dos solventes orgânicos (SILVA *et al.*, 2009). A Figura 8 apresenta a estrutura química da celulose.



Fonte: AKIL *et al.* (2011)

A hemicelulose promove a flexibilidade das plantas, e é constituída de vários monossacarídeos polimerizados, cuja composição pode aparecer em proporções variadas com diversas unidades de açúcar (Figura 9) (MORAES; NASCIMENTO; MELO, 2005). A hemicelulose apresenta uma estrutura ramificada, aleatória e ausente de cristalinidade, motivo pelo qual é suscetível à hidrólise (NERIS *et al.*, 2019).

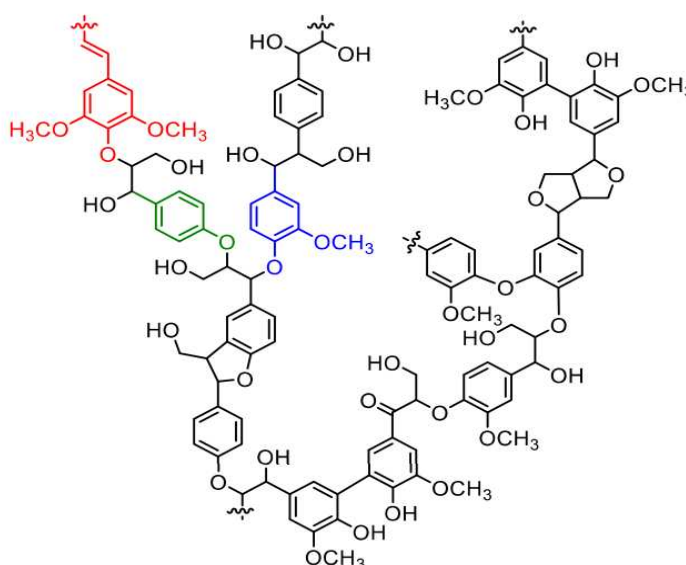
Figura 9 - Açúcares que compõem as unidades de hemiceluloses.



Fonte: MORAES; NASCIMENTO; MELO (2005)

Já a lignina é uma estrutura química complexa, decorrente dos diferentes compostos fenólicos presentes na sua composição: *p*-hidroxifenila (álcool *p*-cumarílico), guaiacila (álcool coniferílico) e siringila (álcool sinapílico) (Figura 10). Assim como a hemicelulose, possui ramificações em sua cadeia polimérica e não apresentam nenhum grau de cristalinidade, sendo assim, é facilmente hidrolisada (NERIS *et al.*, 2019).

Figura 10 - Representação da estrutura da lignina



álcool sinapílico (vermelho), álcool coniferílico (azul), álcool *p*-cumarílico (verde)
 Fonte: KARUNARATHNA; SMITH (2019)

2.2.4.1 Utilização de bio sorventes para remoção de defensivos agrícolas

Em 2015, Mandal e Singh avaliaram as cascas de *Eucalyptus tereticornis L.* sem tratamento químico como um bio sorvente de baixo custo para a remoção de imidacloprid e de atrazina em soluções aquosas. Os pesquisadores obtiveram um resultado satisfatório, com uma remoção de 87,95% de atrazina e de 75,52% para o imidacloprid. O modelo cinético de pseudoprimeira ordem foi o mais adequado para a adsorção de imidacloprid, enquanto o pseudosegunda ordem, descreveu melhor os dados de equilíbrio para a atrazina.

Cobas *et al.* (2016) utilizaram cascas de castanha para a remoção do defensivo agrícola imidacloprid, onde se avaliou três diferentes pré-tratamentos ácidos para a modificação da superfície das cascas: ácido cítrico, ácido oxálico e ácido nítrico. A capacidade de adsorção da casca de castanha *in natura* atingiu uma remoção próxima de 70%. O pré-tratamento com ácidos cítrico e oxálico aumentou sua

capacidade de adsorção em valores próximos de 85%. Por outro lado, o pré-tratamento realizado com ácido nítrico atingiu a menor remoção, em torno de 50%.

Os pesquisadores Mandal, Singh e Purakayastha (2017), avaliaram as propriedades de cinco biocarvões (*biochars*) produzidos a partir de resíduos agrícolas (casca de eucalipto, sabugo de milho, lascas de bambu, casca de arroz e palha de arroz) e, posteriormente, avaliaram o tratamento com ácido fosfórico. Entre os cinco biocarvões produzidos, o de palha de arroz mostrou ser o mais eficiente, com uma sorção de atrazina entre 37,5–70,7% e imidacloprid entre 39,9–77,8%. O tratamento com o ácido potencializou ainda mais a adsorção dos defensivos agrícolas estudados.

2.2.4.2 Tamarindo (*Tamarindus indica L.*)

O tamarindo é uma fruta que pertence à família *Leguminosae*, é originária da África Equatorial, porém, é cultivada em regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, a espécie pode ser encontrada nas Regiões Norte, Nordeste, Sudeste e Centro-Oeste. Mesmo não sendo nativo do Nordeste, o tamarindeiro é considerado uma planta típica da região (FERREIRA, 2018).

O fruto do tamarindeiro possui um formato alongado que varia entre 5 a 15 cm de comprimento, a casca tem uma cor pardo-escuro, são lenhosas e quebradiças (Figura 11A), enquanto as sementes, possuem uma coloração marrom-avermelhada e são achatadas (Figura 11C), já a polpa (Figura 11B) possui um baixo teor de água, com isso, apresenta grande concentração de ácidos orgânicos, sendo grande parte de ácido tartárico, contribuindo para o sabor azedo adocicado característico da fruta (FERREIRA, 2018).

Figura 11 - Tamarindo.



a) Cascas de tamarindo; b) Tamarindo inteiro descascado; c) Sementes de tamarindo

Fonte: Ferreira (2018)

O peso médio do tamarindo varia entre 10 e 15 g, porém, apenas 30% é polpa. O restante é composto de semente (40%), fibras e casca (30%). Com isso, o processamento da polpa gera grande quantidade de resíduos, o qual não apresenta uma utilização efetiva (FERREIRA, 2018).

2.2.4.2.1 Aplicações do tamarindo como bioissorvente

Verma, Charkraborty e Basu (2005) realizaram um estudo de adsorção de cromo hexavalente usando adsorventes à base de casca de tamarindo. O material foi tratado com ácido fosfórico e seco por 2 horas em estufa. Posteriormente, foi calcinado na mufla a 500°C por 30 minutos e, após resfriado, foi lavado com uma solução de NH₃ e, em seguida, com água destilada e, por fim, seco em estufa a 100-120°C por 1 hora. Os autores observaram que a adsorção de cromo (VI) foi dependente do pH, no qual em pH ácido de 1,00, foi possível uma remoção de cerca de 99%.

Os pesquisadores Anirudhan e Radhakrishnan (2009) utilizaram a casca do tamarindo polimerizada com formaldeído como adsorvente para a adsorção de íons cádmio (II) de água e águas residuais. A adsorção máxima de Cd (II) ocorreu em pH 7,0. O equilíbrio foi estabelecido em 3 horas. Os dados de equilíbrio de adsorção estavam conforme o modelo isotérmico de Sips, em que a capacidade de adsorção foram de 24,31, 45,72 e 72,27 mg g⁻¹ para concentrações iniciais de 50, 100 e 200 mg L⁻¹, respectivamente.

Sivasankar *et al.* (2012) realizaram a carbonização da casca do tamarindo a 400°C em um forno mufla por 2 horas, com o intuito de utilizar o carbono ativado obtido para a remoção de ânions fluoretos de águas subterrâneas por adsorção. A capacidade de remoção obtida pelos autores foi de 91% em um pH de 7,05.

Gonsalves *et al.* (2014) utilizaram casca de tamarindo *in natura* como adsorvente de corante de azul de metileno e cromo (VI). Os resultados mostraram que a cinética de equilíbrio foi alcançada em 120 e 180 minutos para o corante e o metal, respectivamente. Os ensaios apresentaram uma eficiência de remoção do corante em torno de 60, 93 e 95 %, nos pHs 4,0, 7,0 e 9,0, respectivamente, e de 82, 79 e 82 % de remoção de Cr (VI) para estes mesmos valores de pH.

2.3 Conclusões da revisão bibliográfica

O imidacloprid é um inseticida pertencente ao grupo dos neonicotinóides, os quais são derivados da nicotina. Este inseticida vem sendo comercializado desde 1991, atualmente encontra-se entre os dez defensivos agrícolas mais vendidos no Brasil.

O inseticida imidacloprid apresenta uma elevada solubilidade em água, o que favorece a sua dispersão e contaminação das fontes fluviais através do escoamento durante a chuva ou irrigação. Atualmente existe uma grande preocupação com os possíveis efeitos que estes contaminantes podem causar no organismo humano ao longo prazo, pois os tratamentos de água convencionais não são capazes de remover completamente este contaminante dos corpos hídricos. Portanto, é possível notar que, nos últimos anos, ocorreu uma crescente busca por métodos de tratamentos eficientes para a descontaminação das fontes fluviais contendo os defensivos agrícolas.

Recentemente, há muitos estudos no desenvolvimento de adsorventes provenientes de materiais orgânicos para o tratamento de efluentes, tais como: bagaço de laranja, folhas de plantas, pó de serra, sabugo de milho, entre outros. Esses adsorventes naturais são atraentes devido ao seu baixo custo, fácil disponibilidade, eficiência elevada e biodegradabilidade. Os adsorventes convencionais, como carbono ativado, apesar da sua eficiência, muitos deles possuem um custo elevado.

O processo de extração da polpa do tamarindo gera uma grande quantidade de resíduos, pois 70% do fruto é descartado e não apresenta uma finalidade efetiva. É sabido, também, que os materiais lignocelulósicos possuem macromoléculas que contribuem para o processo de adsorção. O que motivou o presente estudo, o qual visa avaliar o processo de adsorção como um possível método de tratamento para a remediação de soluções aquosas contendo o imidacloprid.

No processo de adsorção, os trabalhos publicados demonstraram que as cascas do tamarindo podem ser altamente eficientes na remoção de contaminantes nos corpos hídricos, tais como: metais pesados e corantes. Contudo, nenhuma literatura consultada investigou a aplicabilidade do resíduo proveniente da casca do tamarindo na remoção de defensivos agrícolas, sendo este, então, o diferencial do presente estudo.

3 OBJETIVOS

A fim de avaliar o processo de adsorção do imidacloprid pela casca do tamarindo foram estabelecidos o objetivo geral e os objetivos específicos do presente estudo.

3.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente estudo é avaliar a eficiência da casca do tamarindo (*Tamarindus indica L.*) para a remoção de imidacloprid de soluções aquosas.

3.2 Objetivos Específicos

Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram determinados.

- Caracterizar a casca do tamarindo por meio das análises de ponto de carga zero (PCZ), análise termogravimétrica (TGA), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), área de superfície e distribuição do tamanho de poros (BET) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar o estudo da influência do pH e da dosagem de adsorvente no processo de adsorção de imidacloprid;
- Realizar o estudo de equilíbrio e cinética de adsorção de imidacloprid na casca do tamarindo, por meio de modelos de isotermas e de cinética de adsorção;
- Analisar a termodinâmica de adsorção para o biossorvente proposto;
- Avaliar a possibilidade de regeneração do adsorvente.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nos materiais e métodos do presente trabalho apresentam os equipamentos, reagentes e a preparação da solução estoque, e do adsorvente necessário para a pesquisa, além da metodologia aplicada no estudo das caracterizações da casca do tamarindo, e do comportamento do mesmo na adsorção do pesticida imidacloprid.

4.1 Preparação da solução estoque de imidacloprid

Para a avaliação da capacidade de adsorção da casca do tamarindo foi preparada uma solução estoque com água ultrapura e, o defensivo agrícola imidacloprid que possui pureza de 98,00%, na concentração de 100,00 mg L⁻¹. O pH da solução final foi de, aproximadamente, 6,30.

4.2 Preparação do material adsorvente

Os frutos utilizados no presente estudo foram coletados em uma propriedade rural localizada na cidade de Santa Fé do Sul, no estado de São Paulo. Primeiramente, os frutos foram separados da polpa e lavados com água destilada. Posteriormente, as cascas foram secas em estufa durante 24 horas a $50 \pm 2^\circ\text{C}$. Em seguida, as cascas do tamarindo foram facilmente fragmentadas em um liquidificador doméstico, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12- Fragmentação das cascas do tamarindo.



Fonte: Autoria própria (2023)

4.3 Caracterização dos materiais adsorventes

Quando um novo adsorvente é proposto, é fundamental uma boa caracterização para conhecer suas propriedades e, definir sua aplicação e entender seu desempenho no processo desejado (PELENZ *et al.*, 2023). Com isso, foram realizadas caracterizações do material estudado, tais como: análise granulométrica, ponto de carga zero (PCZ), área específica, volume de poros o diâmetro médio de poro (BET), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TGA).

4.3.1 Análise granulométrica

Após a trituração, realizou-se o peneiramento das amostras com o auxílio de um agitador de peneiras eletromagnético da marca Bertel. Após a peneiração, avaliou-se a distribuição granulométrica, a partir do cálculo da fração retida em cada peneira (Equação 13) (CREMASCO, 2014).

$$\Delta\varphi_i = \frac{m_i}{m_t} \quad (13)$$

Em que:

- $\Delta\varphi_i$: fração retida em cada peneira;
- m_i : massa retida em cada peneira (g);
- m_t : massa total (g).

Após o peneiramento, as cascas do tamarindo foram armazenadas em saco plástico e resfriadas a $4\pm 2^\circ\text{C}$.

4.3.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

O ponto de carga zero da superfície dos adsorventes foi estimado misturando-se 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. O pH inicial de cada solução foi devidamente ajustado utilizando-se soluções de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH

(0,1 mol L⁻¹) e com auxílio de um pHmetro. Os erlenmeyers foram submetidos a agitação por 24 horas. Finalizado o tempo de contato, o pH de cada solução foi novamente aferido para obtenção do valor de pH final (GONSALVES *et al.*, 2014).

4.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As propriedades térmicas do biossorvente foram avaliadas por meio do analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50 sob fluxo de argônio de 50 mL min⁻¹. As amostras foram submetidas ao aquecimento da temperatura ambiente até 800°C com uma taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹, e foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP).

4.3.4 Área Específica, Volume de Poros e Diâmetro Médio de Poro (BET)

O estudo de adsorção-dessorção de N₂ foi avaliado a 77K, em um analisador comercial de área de superfície e tamanho de poros (Quantachrome Instruments – Modelo Novatouch LX2). Os biossorventes foram previamente desgaseificados a 200°C por 3 horas. A área de superfície foi obtida usando o modelo BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) e a distribuição de tamanho de poros foi determinada pelo método DFT (*Density Functional Theory*). As análises foram conduzidas no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP). Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

4.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O estudo de da morfologia da superfície do adsorvente foi realizado por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em um equipamento FEI QUANTA 250, com um *spot* 3.5 e voltagem de 20 kV. As amostras foram previamente secas a 100°C, em seguida, foram previamente aderidas em um suporte metálico, com o auxílio de uma fita de carbono e, posteriormente, recoberta com uma fina camada de ouro, para se tornarem condutivas e melhorarem a resolução das imagens.

4.3.6 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As verificações dos grupos funcionais presentes na superfície do material adsorvente, foram realizados por meio de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento interferômetro FTIR-modelo VERTEX 70V Bruker, utilizando pastilhas de KBr, operando na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans. As análises foram realizadas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP) da Universidade Estadual de Maringá (UEM).

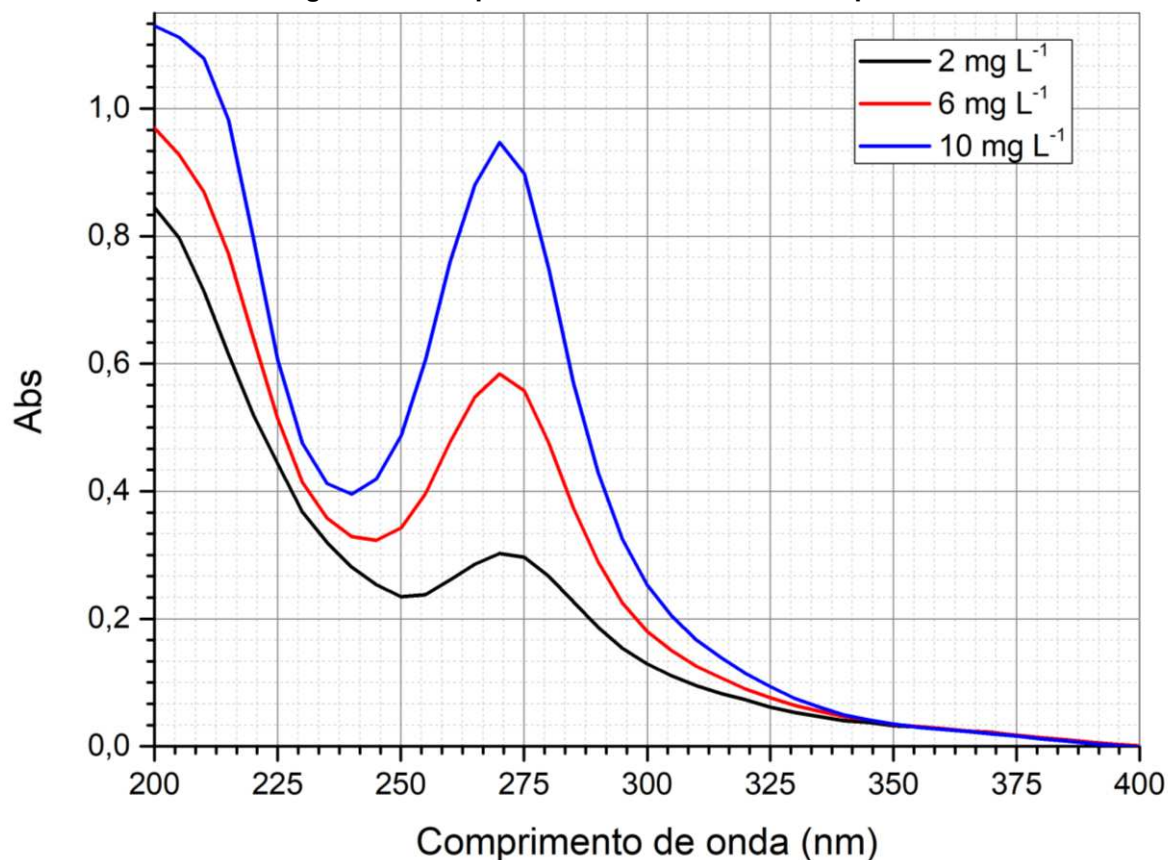
4.4 Ensaio de adsorção

Para o estudo do processo de adsorção do imidacloprid na casca do tamarindo adaptaram-se as metodologias de Cobas *et al.* (2016) e Kumar *et al.* (2022). Os ensaios de adsorção foram realizados em batelada utilizando-se uma incubadora *shaker* da marca MARCONI e do modelo MA-420, a qual apresenta uma agitação orbital. A rotação foi constante de 100 rpm em erlenmeyers de 125 mL. Todos os ensaios foram realizados em triplicata e utilizou-se papel filtro para a filtração das soluções.

As concentrações de imidacloprid nas soluções aquosas foram avaliadas por meio da espectrofotometria UV-Vis, a qual é uma técnica quantitativa aplicada para medir o quanto uma substância química absorve a luz (PELENZ *et al.*, 2023). Tais análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Apoio à Pesquisa do Campus Apucarana (LAMAP).

Para a quantificação do imidacloprid nas soluções dos ensaios de adsorção é necessário obter o comprimento de onda no qual os átomos do pesticida absorvem o máximo de radiações e uma curva de calibração. Na verificação do comprimento de onda, variou-se a concentração do defensivo entre 2,00 e 10,00 mg L^{-1} . Nota-se que concentrações inferiores a 2,00 mg L^{-1} a detecção pela técnica Espectrofotometria UV-Vis fica comprometida conforme a Figura 13, sendo assim, no presente estudo tomou-se o cuidado para que as concentrações finais após a adsorção fossem superior a 2,00 mg L^{-1} .

Figura 13- Comprimento de onda do imidacloprid.



Fonte: Autoria própria (2023)

Para a elaboração da curva de calibração, utilizou-se a faixa de concentração de 1,00 a 12,00 mg L⁻¹, para esse propósito, utilizaram-se balões de 10 mL previamente calibrados e soluções de imidacloprid, tais quais foram preparadas a partir da diluição seriada.

No Apêndice A encontra-se a curva de calibração do defensivo agrícola imidacloprid no comprimento de onda de máxima absorção de luz ($\lambda_{m\acute{a}x} = 270 \text{ nm}$) no pH 6,30. Observa-se que a regressão linear apresentou um coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9998, apontando um comportamento linear na faixa de concentração analisada obedecendo, assim, a Lei de Lambert-Beer.

Após a leitura no espectrofotômetro UV-Vis, determinou-se a quantidade de imidacloprid adsorvido (q_t) por meio da Equação 14.

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m_{ads}} \quad (14)$$

Em que:

- q_t : quantidade de imidacloprid adsorvido por grama de adsorvente em um determinado tempo (mg g^{-1});
- V : volume da solução (L);
- C_0 : concentração inicial da solução de imidacloprid (mg L^{-1});
- C_T : concentração de imidacloprid após a adsorção (mg L^{-1});
- m_{ads} : massa de adsorvente (g).

4.4.1 Avaliação da influência do pH

Para esta análise, adicionou-se 60,00 mg de casca do tamarindo com 10,00 mL da solução de imidacloprid ($10,00 \text{ mg L}^{-1}$), com o pH variando entre 2 a 11 pela adição de HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) e NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após 24 horas de agitação constante na incubadora *shaker*, as soluções foram retiradas e filtradas.

4.4.2 Avaliação da influência da massa do adsorvente

Para analisar o efeito da dosagem do adsorvente na adsorção do imidacloprid, foram realizados ensaios com o pH ideal estabelecido no tópico anterior, 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 casca do tamarindo (10, 20, 40, 60, 80 e 100 mg) na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após 24 horas, as amostras foram retiradas e filtradas.

4.4.3 Determinação da cinética de adsorção

Para o estudo da cinética de adsorção, foram realizados ensaios com o pH (6,30) e massa de casca do tamarindo (60,00 mg) ideais estabelecidos nos tópicos anteriores. Adicionou-se a casca do 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 $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Após cada um dos intervalos de tempo estabelecidos, as amostras foram retiradas e filtradas, posteriormente analisadas e

realizados os ajustes dos modelos matemáticos de cinética de adsorção aos dados experimentais (Equações 1, 2, 3 e 4) por meio de regressão não linear utilizando-se o *software OriginPro® 9.0*.

4.4.4 Determinação experimental das isotermas

Os ensaios para a construção das isotermas de adsorção foram realizadas nas temperaturas de 30, 45 e $60 \pm 2^\circ\text{C}$, com a massa de adsorvente (60,00 mg) e o valor de pH (6,30) ideais estabelecidos anteriormente, durante o tempo de equilíbrio (780 min) pré-determinado na cinética de adsorção. O volume da solução de imidacloprid nos erlemeyers foi mantida constante de 10,00 mL, variando-se a sua concentração inicial entre 10 a 280 mg L^{-1} . Após o tempo estabelecido, as amostras foram retiradas e submetidas à filtração e, posteriormente analisadas e foram realizados os ajustes dos modelos matemáticos de isotermas de adsorção aos dados experimentais (Equações 5, 6, 7 e 8) por meio de regressão não linear utilizando-se o *software OriginPro® 9.0*.

4.4.5 Termodinâmica de adsorção

Os parâmetros termodinâmicos foram estimados para avaliar o efeito da temperatura na adsorção de imidacloprid para o adsorvente. Para determinar os parâmetros termodinâmicos foram utilizados os resultados dos experimentos de adsorção conduzidos em três temperaturas diferentes, 30, 45 e 60°C .

Através da regressão linear da Equação 15, foi possível determinar a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a). Em que, utiliza-se a inclinação dos dados experimentais de q_e em função de C_e (ASGHER; BHATTI, 2012). Contudo, em altas concentrações a dependência entre q_e e C_e não é linear, sendo assim, utilizou-se os três primeiros pontos das isotermas 30, 45 e 60°C para estimar o valor da constante de equilíbrio termodinâmico.

$$q_e = K_a C_e \quad (15)$$

Assim a energia livre de Gibbs (ΔG°) foi calculada conforme a Equação 10. Para obter a variação de entalpia (ΔH°) e variação de entropia (ΔS°) foram calculados segundo a Equação 12 de Van't Hoff. Os resultados obtidos com as análises termodinâmicas indicam se o processo é espontâneo, endotérmico ou exotérmico e ainda podem prever o tipo de mecanismo de adsorção.

4.4.6 Estudo da regeneração do adsorvente.

Nesta pesquisa, a fim de verificar a capacidade de regeneração do adsorvente proposto, foram realizados três ciclos de adsorção-dessorção utilizando-se água ultrapura como eluente. Após a adsorção, utilizando as melhores condições estabelecidas nos tópicos anteriores, o adsorvente saturado ($250,00 \text{ mg L}^{-1}$) foi seco em estufa à 50°C durante 2 horas e utilizado para a etapa de dessorção. Os ensaios de dessorção foram realizados a partir de $60,00 \text{ mg}$ do adsorvente saturado e $10,00 \text{ mL}$ do eluente a 25°C e agitação constante de 100 rpm durante 24 h (MANDAL, SINGH, PURAKAYASTHA, 2017).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No resultados e discussão serão apresentados os resultados obtidos da caracterização do material e dos ensaios de adsorção propostos no objetivo.

5.1 Caracterização dos materiais adsorvente

Para avaliar a estabilidade química e física do material adsorvente, bem como compreender os fenômenos envolvidos no processo de adsorção, foram realizadas caracterizações da casca do tamarindo.

5.1.1 Análise granulométrica

As cascas do tamarindo trituradas foram classificadas granulometricamente utilizando as peneiras da série *Tyler*. As partículas analisadas apresentaram

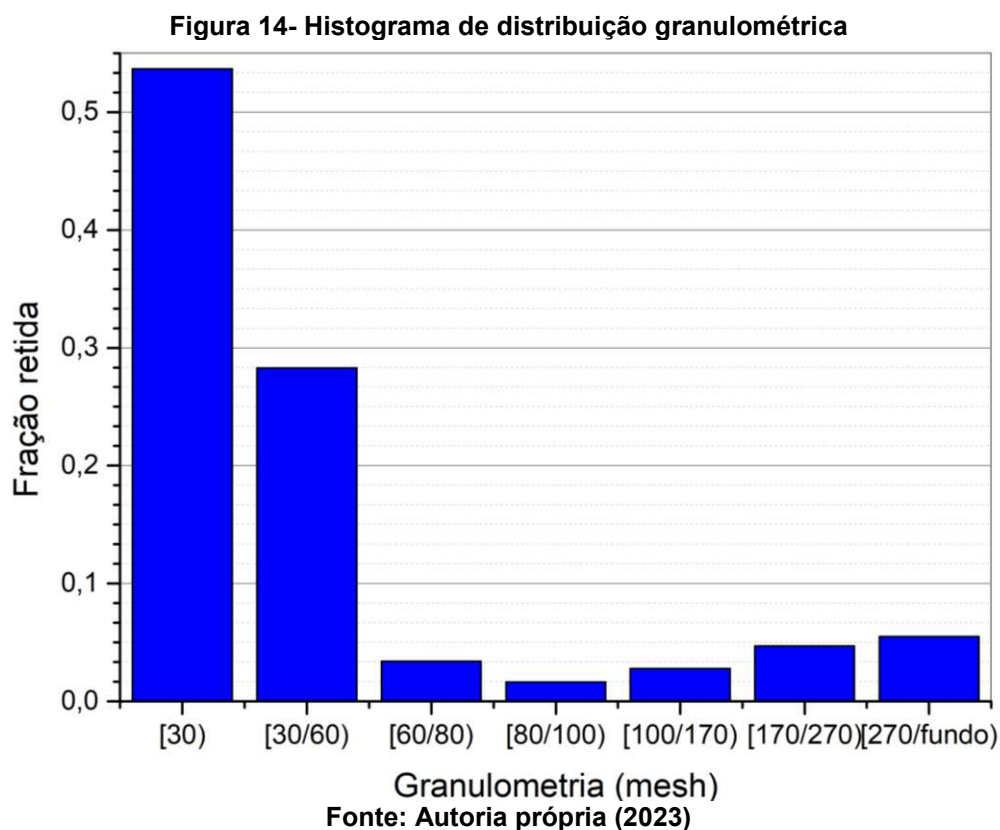
distribuição granulométrica entre os mesh 30 e 270. Na Tabela 1 encontram-se os dados obtidos da distribuição granulométrica da casca do tamarindo.

Tabela 1 - Distribuição granulométrica da casca do tamarindo

Peneiras (mesh)	Massa retida (g)	Diâmetro médio - D_p (mm)	Fração retida ($\Delta\phi_i$)
30	561,30	Maior que 0,600	0,54
30/60	295,84	0,425	0,28
60/80	35,62	0,215	0,03
80/100	17,15	0,165	0,02
100/170	29,07	0,120	0,03
170/270	49,30	0,074	0,05
fundo	57,40	Menor que 0,058	0,05

Fonte: Autoria própria (2023)

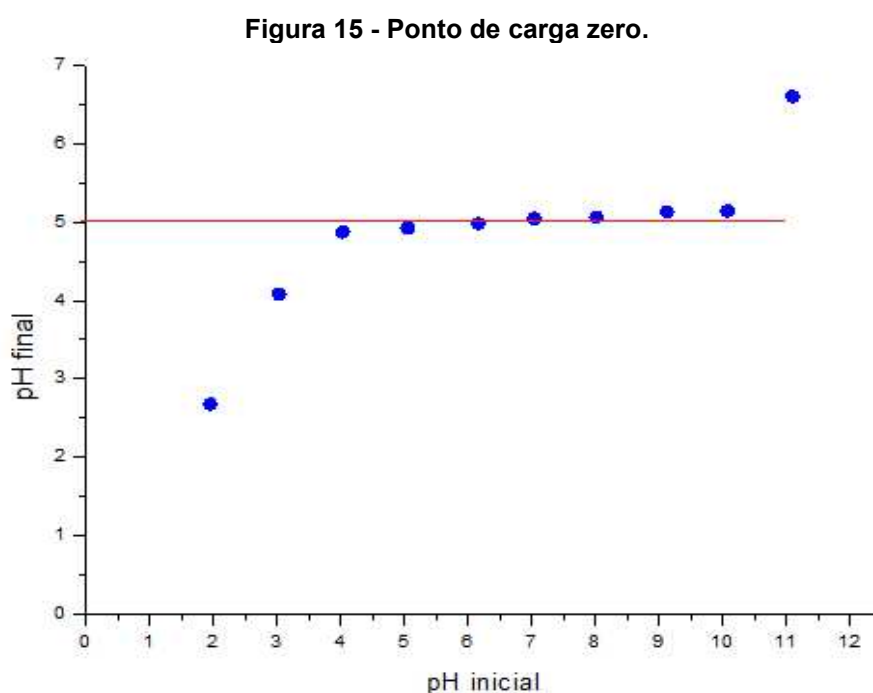
Na Figura 14, encontra-se a distribuição granulométrica da casca do tamarindo (fração retida vs. diâmetro da partícula).



Cobas *et al.* (2016), utilizaram-se partículas com diâmetro inferior a 0,5 mm para realizar o estudo de adsorção do imidacloprid em casca de castanha, sendo assim, selecionaram-se as partículas com um diâmetro médio de 0,425 mm (partículas que ficaram retidas na peneira do mesh de 60) para realizarem as caracterizações e os ensaios de adsorção do inseticida pela casca do tamarindo. Pois nesta faixa, a amostra apresentou uma melhor homogeneidade entre as partículas ao ser comparada com a fração que ficou retida na peneira do mesh de 30. Além disso, utilizar partículas com diâmetro inferior poderia impossibilitar uma futura aplicação em leito fixo, já que poderia ocorrer o empacotamento do leito.

5.1.2 Ponto de carga zero (pH_{PCZ})

Foi possível observar pela Figura 15 que o balanço de cargas neutra da casca do tamarindo encontra-se na faixa de pH entre 4 e 10, e o pH_{PCZ} apresentado foi igual a $5,10 \pm 0,10$. Isto indica que para valores inferiores ao pH_{PCZ} a remoção de adsorvatos com característica aniônica pode atingir valores mais significativos. Em pHs superiores ao pH_{PCZ} favorece-se a adsorção dos contaminantes com carga positiva.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 2 encontra-se uma comparação do valor de pH_{pcz} para a casca do tamarindo. Nota-se que o valor pH_{pcz} encontrado no presente estudo está entre os valores obtidos por outros autores.

Tabela 2 - Comparação do valor pH_{pcz} para diversas cascas

Casca	pH_{pcz}	Referência
Casca da fruta do tamarindo polimerizada com formaldeído	5,40	ANIRUDHAN e RADHAKRISHNAN (2009)
Carbonização da casca de tamarindo a 400°C	7,50	SIVASANKAR <i>et al.</i> (2012)
Casca de tamarindo (sem tratamento químico)	4,50	GONSALVES <i>et al.</i> (2014)
Casca de tamarindo (sem tratamento químico)	5,10	Presente estudo

Fonte: Autoria própria (2023)

Na casca do tamarindo ocorreu variação na cor da solução no meio básico (Figura 16), o qual supostamente pode estar atribuído devido à dissolução da hemicelulose e da lignina (TRAJANO; WYMAN, 2013).

Figura 16 - Influência do pH básico

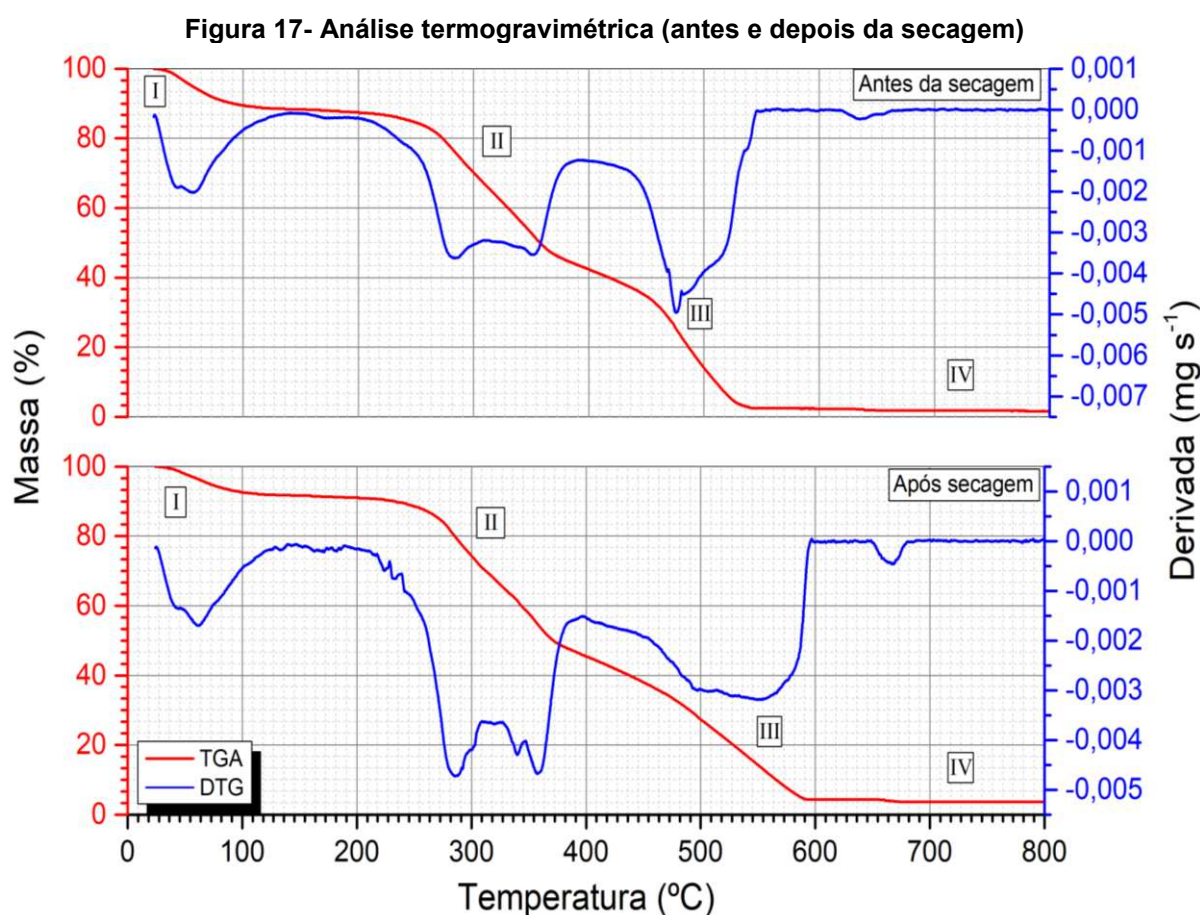


(A) Solução no pH 6,30 (B) solução no pH 12,00
Fonte: Autoria própria (2023)

5.1.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A degradação térmica dos três principais polímeros dos materiais lignocelulósicos (celulose, hemicelulose e lignina) está estreitamente relacionada às suas estruturas químicas. De acordo com Chen *et al.* (2019), as resistências à degradação térmica dos três componentes seguem a ordem celulose > lignina > hemicelulose.

Na Figura 17 encontra-se a análise termogravimétrica da casca do tamarindo antes e depois da secagem na estufa a $50^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 3 encontra-se as temperaturas e a perda de massa dos eventos térmicos que ocorreram na análise termogravimétrica da casca antes da secagem.

Tabela 3 - Análise termogravimétrica (casca de tamarindo – antes da secagem)

Evento	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Perda de massa por evento (%)
I	22,61	187,88	12,26
II	187,88	341,94	46,31
III	341,94	541,16	43,84
IV	541,16	799,89	0,89

Fonte: Aatoria própria (2023)

Na Tabela 4 encontram-se as temperaturas e a perda de massa dos eventos térmicos que ocorreram na análise termogravimétrica da casca do tamarindo após a secagem.

Tabela 4 - Análise termogravimétrica (após secagem).

Evento	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Perda de massa por evento (%)
I	23,99	209,79	9,00
II	209,79	373,36	41,434
III	373,36	592,31	45,17
IV	592,31	799,80	0,79

Fonte: Aatoria própria (2023)

Analisando as Tabelas (3 e 4) e a Figura 17, nota-se a presença de quatro eventos térmicos, sendo o primeiro relacionado à perda de água presente na casca do tamarindo.

O segundo evento térmico está relacionado à decomposição dos carboidratos, ou seja, com a hemicelulose e a celulose. A hemicelulose é composta por heteropolissacarídeos de cadeia curta e possui uma estrutura ramificada amorfa. A sua decomposição térmica ocorre principalmente na faixa de 220 a 315 °C (YANG *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2022). No processo da decomposição térmica da hemicelulose tem-se, como um dos principais produtos, o ácido acético, formado a partir das reações de fragmentação das cadeias laterais dos grupos O-acetil e, posteriormente, uma segunda reação de fragmentação para formar alguns voláteis leves como: CO₂ e CO (PENG; WU, 2010; CHEN *et al.*, 2019). Supostamente, também ocorre uma

reação de despolimerização da cadeia de xilopirranose da hemicelulose, e uma série de reações para formar furanos. Acima de 340°C, a maior parte da hemicelulose já foi degradada (CHEN *et al.*, 2019).

A celulose apresenta uma cadeia linear longa, a qual possui uma zona de cristalização que está associada à sua estabilidade térmica, sendo maior do que na hemicelulose. Os voláteis pirolíticos são liberados em uma estreita faixa de temperatura, sendo está de 315 a 400°C (YANG *et al.* (2007); CHEN *et al.* (2022)). Essa estreita faixa de temperatura, pode estar, está atribuída à estrutura cristalina da celulose da unidade D-glucose (CHEN; KUO (2011); CHEN *et al.* (2019)).

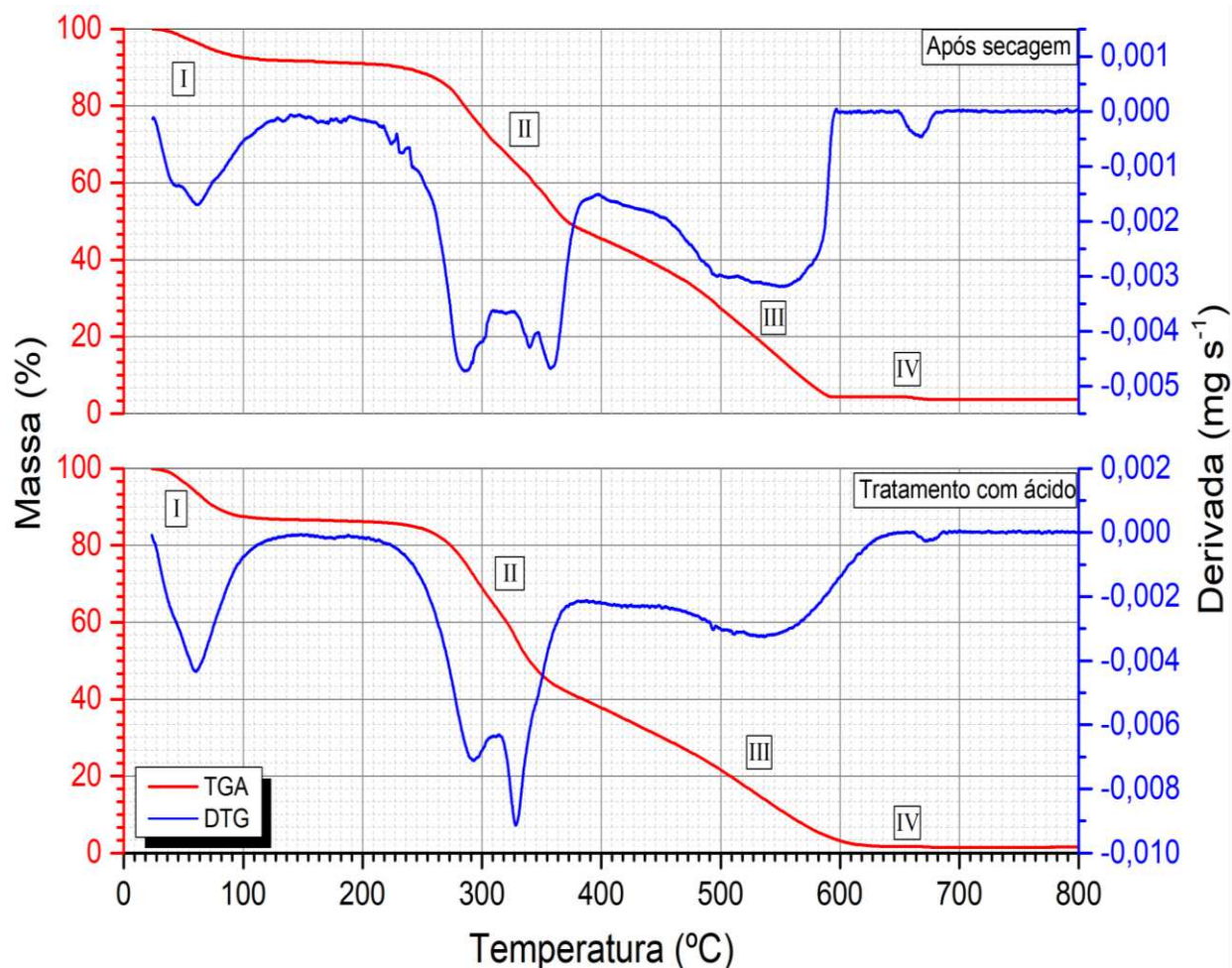
A decomposição da lignina está correlacionada predominantemente com o terceiro evento térmico. A lignina é um polímero grande com estrutura complexa e presença de anéis aromáticos com várias ramificações. A estrutura química da lignina é a mais estável entre esses três componentes da biomassa (YANG *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2022). Pressupõe-se, então, que na análise termogravimétrica da lignina ocorre, primeiramente, a decomposição da estrutura polimérica e, posteriormente, a formação de hidrocarbonetos aromáticos, fenólicos, hidroxifenólicos e compostos do tipo guaiacil e seringil (CHEN *et al.*, 2019). E por fim, o último evento térmico que está correlacionado com a etapa de calcinação.

Nota-se que houve mudanças nas análises termogravimétrica após a secagem na estufa a 50°C por 24 horas, principalmente nos eventos térmicos I e II, tais mudanças estão atribuídas à perda de umidade, que segundo Alpizar-Reyes *et al.* (2017) está associado à natureza hidrofílica dos grupos funcionais presentes nos xiloglucanos (polissacarídeos).

5.1.3.1 Análise Termogravimétrica (TGA) com tratamento

Em virtude da mudança na coloração das soluções observada na análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ}), optou-se por realizar o estudo da análise termogravimétrica com tratamento ácido e básico, para melhor se avaliar a influência do pH na estrutura do material lignocelulósico. Na Figura 18 encontra-se a análise termogravimétrica da casca do tamarindo com tratamento ácido.

Figura 18 - Análise termogravimétrica (tratamento ácido).



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 5 encontram-se as temperaturas e a perda de massa de cada evento térmico que ocorreram na análise termogravimétrica da casca de tamarindo com influência do pH ácido.

Tabela 5 - Análise termogravimétrica (casca do tamarindo- pH 1).

Evento	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de massa por evento (%)
I	23,40	99,14	12,52
II	99,14	353,22	42,01
III	353,22	621,21	43,57
IV	621,21	799,95	0,35

Fonte: Autoria própria (2023)

Comparando-se as análises termogravimétricas da casca do tamarindo antes e depois do tratamento com HCl, é possível observar mudanças significativas na composição da biomassa, a qual pode estar atribuída à hidrólise da hemicelulose, especificamente do xilano, pois o glucomanano é relativamente estável ao ácido e precisa de um ambiente alcalino para ser extraído (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Sendo assim, a hemicelulose pode ser removida sem causar grandes danos na celulose, pois a hemicelulose apresenta estrutura ramificada e amorfa, sendo mais susceptível ao ácido do que a celulose (TRAJANO; WYMAN, 2013). Pela Figura 18, é possível observar mudanças na banda na faixa de 220 a 315 °C, correspondente ao evento térmico II, o qual está relacionado com a decomposição térmica da hemicelulose.

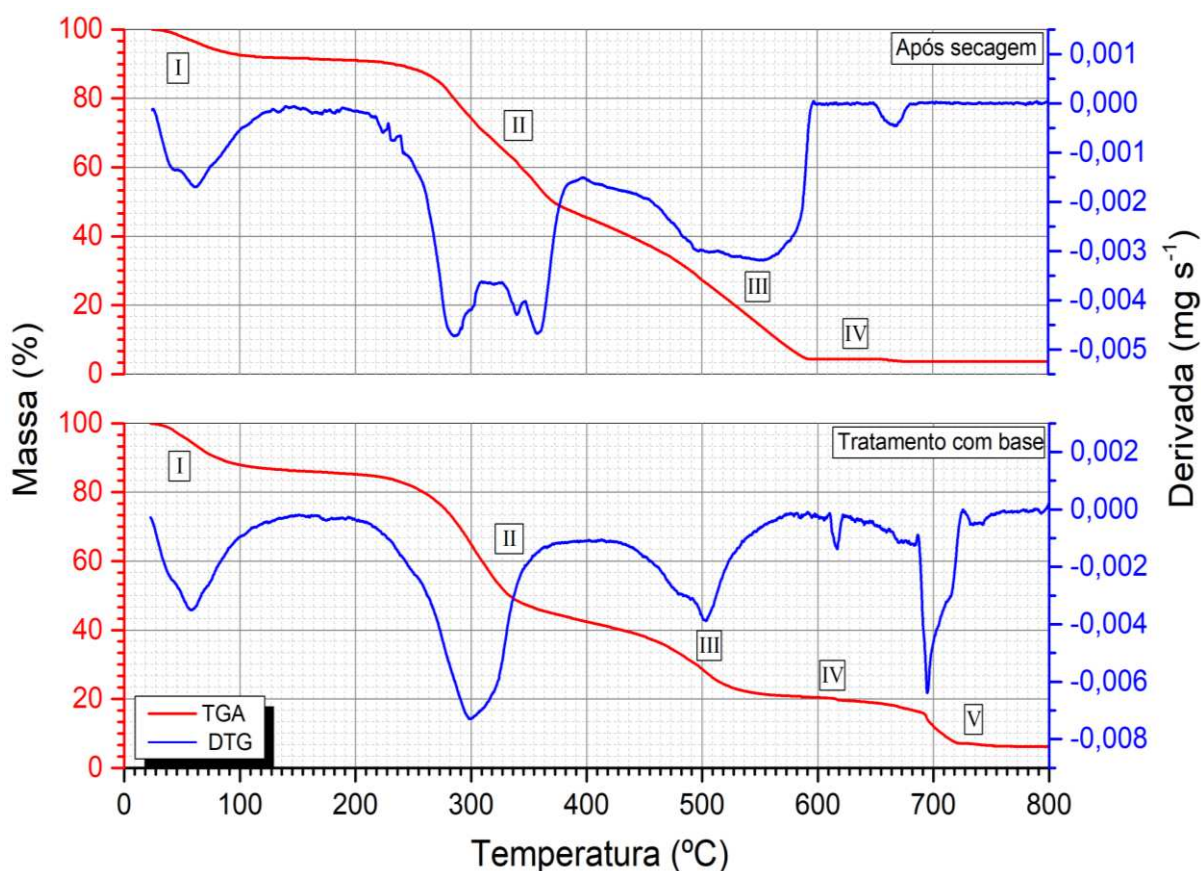
A celulose é resistente ao contato com o ácido, devido à natureza cristalina, são necessários pH muito baixos, altas temperaturas e longos tempos de contato para ocorrer a degradação das cadeias poliméricas da celulose em monômeros de glicose. Nestas condições, a glicose liberada degrada-se em produtos como o levulínico (ácido 4-oxopentanóico) e o ácido fórmico podendo, assim, gerar perdas de 2 a 20% da celulose, que ocorre principalmente na sua fração amorfa (TRAJANO; WYMAN, 2013).

A remoção de lignina em meio ácido é baixa independentemente da biomassa, entretanto, durante este processo, as ligações moleculares da lignina também podem ser quebradas, podendo ocorrer uma modificação ou realocação da lignina, deixando a celulose mais acessível (BRIENZO *et al.*, 2017).

A casca do tamarindo é composta majoritariamente por celulose (36,90 % peso) e lignina (29,10 % peso), enquanto a hemicelulose corresponde apenas 9,10 % peso (KUPRIANOV; ARROMDEE, 2013). Comparado as análises termogravimétricas (TGA), nota-se que não ocorreu grandes mudanças na perda de massa nas duas decomposições térmicas, pois a casca do tamarindo apresenta baixa quantidade de hemicelulose.

Na Figura 19 encontra-se a análise termogravimétrica da casca do tamarindo com tratamento com NaOH.

Figura 19 - Análise termogravimétrica (tratamento com base).



Fonte: Autoria própria (2023)

Na Tabela 6 encontram-se as temperaturas e a perda de massa de cada evento térmico que ocorreram na análise termogravimétrica da casca do tamarindo com influência do pH básico.

Tabela 6 - Análise termogravimétrica (Tratamento com base).

Evento	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Perda de massa por evento (%)
I	22,62	127,56	13,23
II	127,56	350,10	39,79
III	350,10	617,23	20,02
IV	617,23	739,74	12,92
V	739,74	799,84	0,61

Fonte: Autoria própria (2023)

Comparando-se as análises termogravimétricas da casca do tamarindo antes e depois do tratamento com NaOH, é possível observar mudanças significativas na composição da biomassa, a qual pode estar atribuída à mudança na estrutura do material lignocelulósico.

Durante o contato com a solução alcalina, as primeiras reações que podem ocorrer são a de solvatação e a saponificação, consequentemente, pode causar solubilização, redistribuição ou condensação da lignina. Ao avaliar as análises termogravimétricas (Figura 19), nota-se que o estágio III referente à degradação térmica da lignina (Tabela 6) teve uma queda brusca de massa comparado com TGA sem tratamento químico, sendo assim, confirmando que ocorre o processo de deslignificação com a presença do hidróxido de sódio, provocando a mudança na coloração observada na análise do ponto de carga zero (pH_{PCZ}).

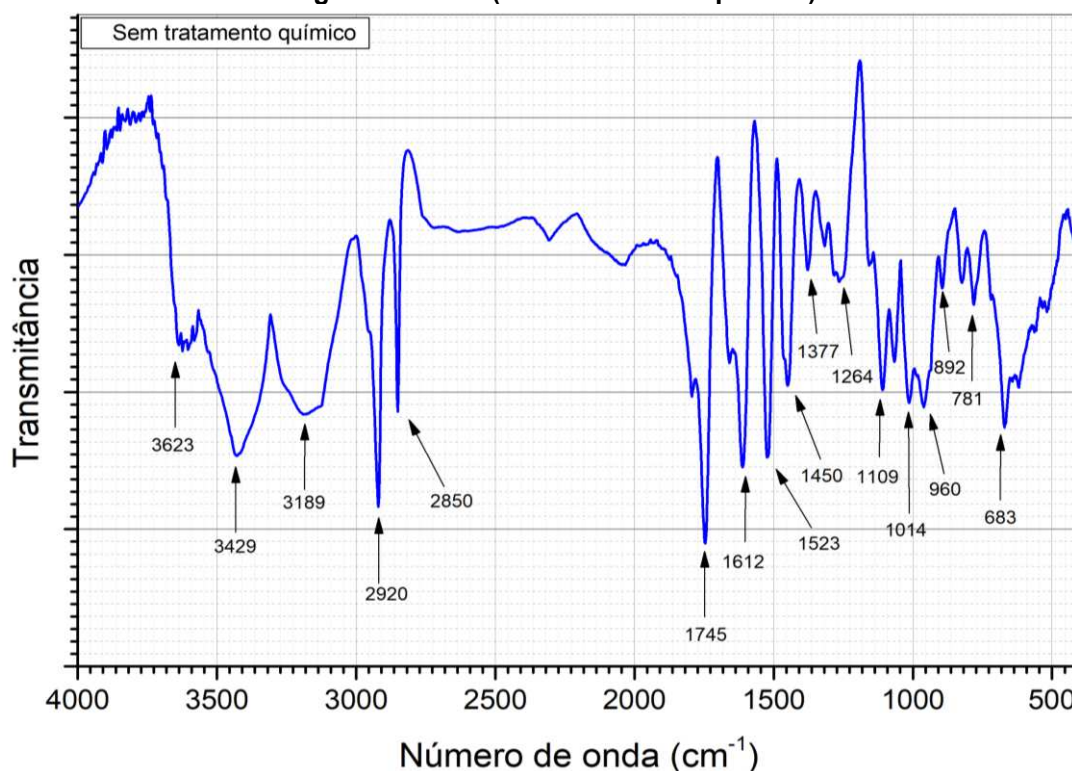
Outro aspecto importante, é a mudança na estrutura da celulose para uma forma mais densa e termodinamicamente mais estável. A hemicelulose também pode sofrer mudanças na sua composição, com a extração do xilano e do glucomanano (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009). Pela Figura 19, é possível observar mudanças no evento térmico II, o qual está relacionado com a decomposição térmica da hemicelulose.

O aparecimento da banda em 700°C contribuiu para o aparecimento do evento térmico V, pode estar associada à decomposição térmica da matéria carbonácea ou formação de biocarvão (*biochar*), a qual foi relatada em outras literaturas como: Zhao *et al.* (2017), Chen *et al.* (2019), Volli; Gollakota; Shu (2021).

5.1.4 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Na Figura 20 encontra-se a análise de FTIR da casca do tamarindo sem tratamento químico.

Figura 20- FTIR (sem tratamento químico)



Fonte: Autoria própria (2023)

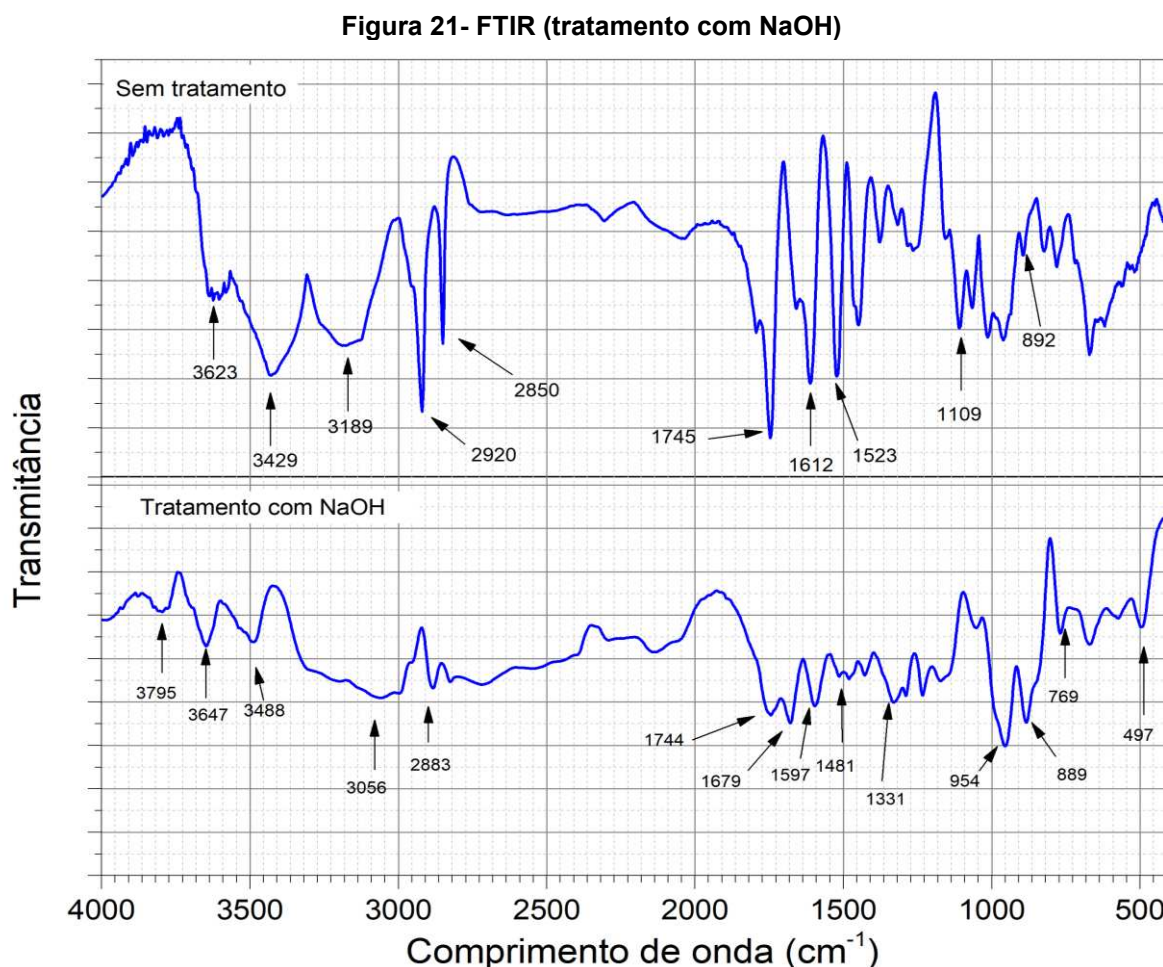
Na Figura 20 encontra-se o FTIR da casca do tamarindo sem tratamento químico, apresentou-se bandas associadas à celulose. Estas bandas são: em 892 cm⁻¹, característica da região amorfa da celulose, resultante da vibração de estiramento no plano do anel sacarídeo e deformação em C-H (Paiva *et al.* 2014); em 1014 cm⁻¹ e 960 cm⁻¹ associado ao estiramento de C-O; em 1109 cm⁻¹ característica do estiramento de C-O-C, devido às vibrações da estrutura do anel de piranose (KAUR *et al.*, 2021) e estiramento de C=O em grupos alifáticos; em 1264 cm⁻¹ associado à flexão de OH no plano de celulose; em 1377 cm⁻¹ corresponde a flexão de CH no plano; em 1450 cm⁻¹, característica de celulose cristalina, devido anéis aromáticos combinados com estiramentos e deformação no plano de C-H (MOVASAGHI *et al.*, 2008; PAIVA *et al.*, 2014). É possível identificar bandas largas nas regiões 3623 cm⁻¹, 3429 cm⁻¹ e 3189 cm⁻¹, as quais apontam a presença de ácidos carboxílicos (O-H) característicos de fibras naturais.

No espectro da Figura 20, foi observada, uma banda característica de hemicelulose em 1745 cm⁻¹ referente a grupos acetil. Na região de 1200-1000 cm⁻¹ também pode estar associada com alguns polissacarídeos presente na hemicelulose, como a banda 1109 cm⁻¹ característica do estiramento de C-O-C, a qual têm contribuições de ligações glicosídicas.

Além da celulose e hemicelulose, o FTIR apresentou bandas típicas de lignina; são elas: em 1612 cm^{-1} e 1523 cm^{-1} indica a presença de anéis aromáticos, associado as vibrações de estiramento da ligação C=C de derivados de benzenos e outros compostos aromáticos e carbonila (C=O). Em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} está associado com as cadeias laterais da lignina. De acordo com Paiva *et al.* (2014) na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} indicam vibrações de dobramento C-H em alcenos, o que confirma a presença da lignina.

5.1.4.1 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) com tratamento

Realizou-se a análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) com tratamento química para melhor avaliar a influência do NaOH e HCl na biomassa. Na Figura 21 encontra-se a análise de FTIR da casca do tamarindo com tratamento químico com hidróxido de sódio ($0,1\text{ mol L}^{-1}$).



Fonte: Autoria própria (2023)

Após o tratamento com a base, claramente ocorrem mudanças na estrutura da biomassa, conforme mostrado na Figura 21, como ocorreu na faixa de 1000 a 650 cm^{-1} , a qual indicam vibrações de dobramento C-H em alcenos, onde sofreu mudanças em todo o comprimento de onda, mostrando que o material lignocelulósicos é vulnerável ao tratamento básico.

A banda em torno de 892 cm^{-1} , correspondente da região amorfa da celulose, sofreu deslocamento para 889 cm^{-1} . O que pode indicar uma modificação na estrutura da cadeia da celulose.

Na região de 1200-1000 cm^{-1} que está associada com alguns polissacarídeos presente na hemicelulose, sofreu mudanças no perfil como a diminuição da intensidade e o desaparecimento da banda 1109 cm^{-1} característica do estiramento de C-O-C, sendo assim podendo ter afetado as ligações glicosídicas. Assim como a banda característica de hemicelulose em 1745 cm^{-1} referente a grupos acetil, teve uma diminuição da sua intensidade e um pequeno deslocamento para 1744 cm^{-1} .

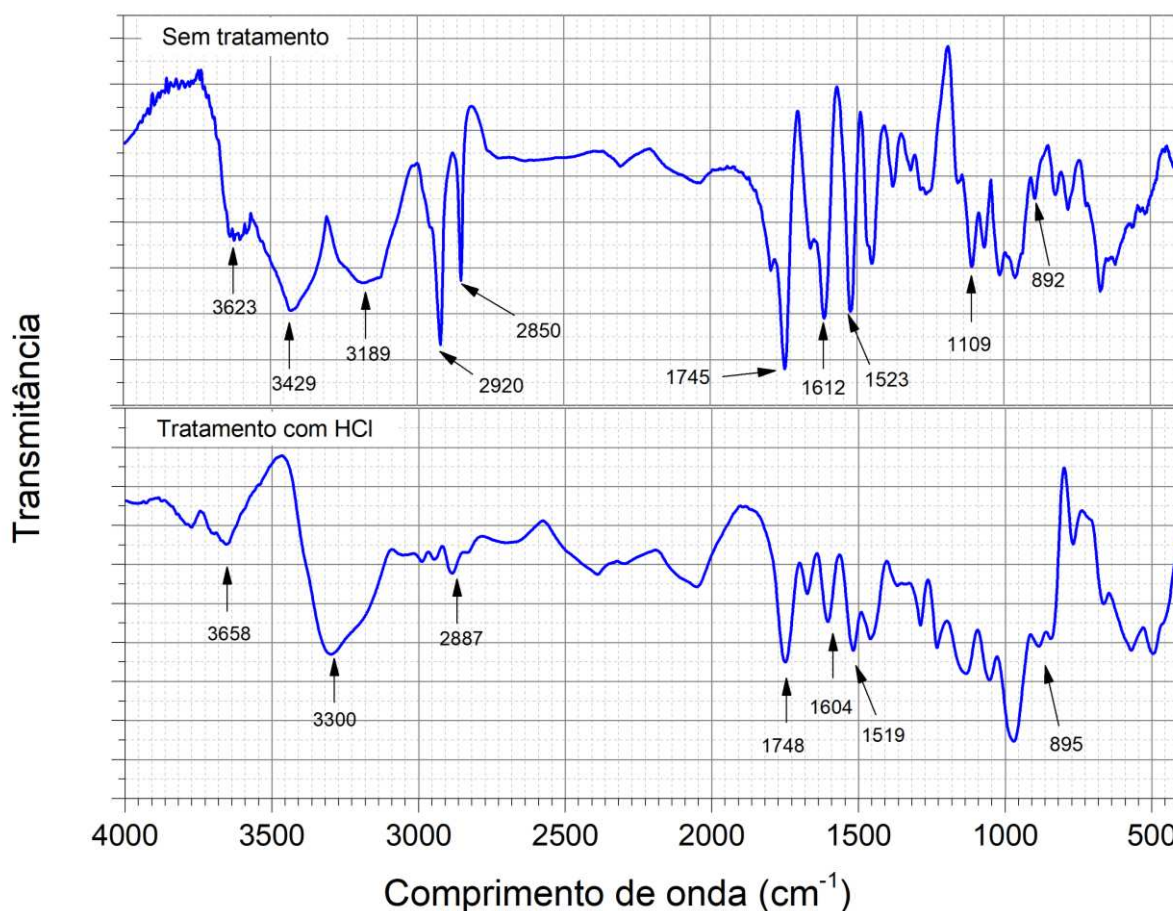
As bandas típicas da lignina em 1612 cm^{-1} e 1523 cm^{-1} que indica a presença de anéis aromáticos, associado as vibrações de estiramento da ligação C=C de derivados de benzenos e outros compostos aromáticos e carbonila (C=O), não apareceu após o tratamento básico. O que pode indicar que ocorreu o processo de deslignificação.

As banda em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} referente às cadeias laterais da lignina CH_2 e CH_3 , sofreu mudanças e deslocaram para 3056 cm^{-1} e 2883 cm^{-1} , assim como as bandas 3623 cm^{-1} , 3429 cm^{-1} e 3189 cm^{-1} , as quais apontam a presença de ácidos carboxílicos (O-H), que se decolaram 3795 cm^{-1} , 3647 cm^{-1} e 3488 cm^{-1} . Estes descolamentos apontam que pode ter ocorrido um rearranjo da estrutura da celulose após o tratamento.

De modo geral, as modificações observadas na estrutura da casca do tamarindo com o tratamento básico, estão relacionadas com a remoção da lignina e a quebra das ligações éster da hemicelulose, conseqüentemente ocorrendo uma modificação na estrutura da celulose, assim confirmando a análise termogravimétrica da Figura 19.

Na Figura 22 encontra-se a análise de FTIR da casca do tamarindo com tratamento químico com ácido clorídrico (0,1 mol L^{-1}).

Figura 22- FTIR (tratamento com HCl)



Fonte: Autoria própria (2023)

Após o tratamento com ácido, claramente ocorrem mudanças na estrutura da biomassa, conforme mostrado na Figura 22. A banda em torno de 892 cm⁻¹, correspondente da região amorfa da celulose, sofreu deslocamento para 895 cm⁻¹. O que pode indicar uma modificação na estrutura da cadeia da celulose.

Assim como no tratamento com a base, a região de 1200-1000 cm⁻¹ que está associada com alguns polissacarídeos presente na hemicelulose, sofreu mudanças no perfil como o desaparecimento da banda 1109 cm⁻¹ característica do estiramento de C-O-C. Assim como a banda característica de hemicelulose em 1745 cm⁻¹ referente a grupos acetil, teve uma diminuição da sua intensidade e um pequeno deslocamento para 1748 cm⁻¹.

As bandas típicas da lignina em 1612 cm⁻¹ e 1523 cm⁻¹ que indica a presença de anéis aromáticos, associado as vibrações de estiramento da ligação C=C de derivados de benzenos e outros compostos aromáticos e carbonila (C=O), sofreu deslocamento para 1604 cm⁻¹ e 1519 cm⁻¹, o que pode indicar uma modificação na estrutura da lignina. Conforme relatado por Brienzo *et al.* (2017), que mencionam que

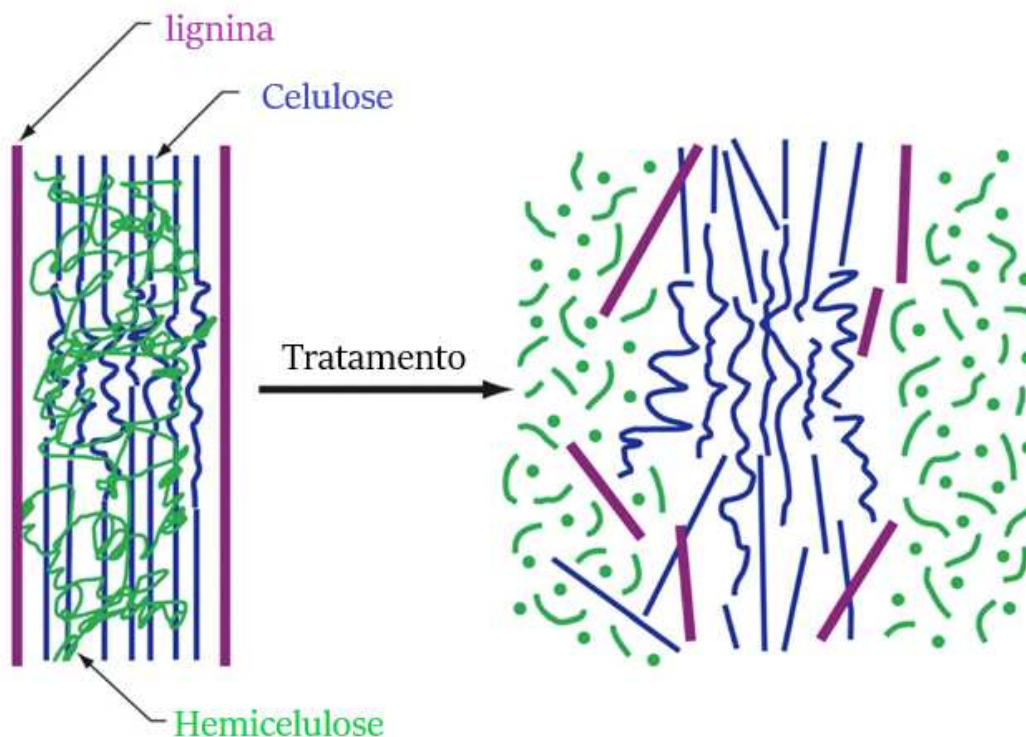
a remoção da lignina no meio ácido é baixa, mas pode ocorrer uma modificação ou realocação da sua estrutura.

A banda em 2920 cm^{-1} não apareceu após o tratamento ácido e a banda em 2850 cm^{-1} deslocou-se para 2887 cm^{-1} , as quais são referentes as ramificações laterais de CH_2 e CH_3 , como o da celulose. Assim como as bandas na região de $3600\text{ cm}^{-1} - 3100\text{ cm}^{-1}$, as quais apontam a presença de ácidos carboxílicos (O-H), que sofreu mudança em toda faixa do comprimento de onda. Estas mudanças apontam que pode ter ocorrido uma modificação na estrutura da celulose após o tratamento com o ácido.

De modo geral, as modificações observadas na estrutura da casca do tamarindo com o tratamento ácido, estão relacionadas com a remoção parcial da hemicelulose e celulose, conseqüentemente ocorrendo uma modificação na estrutura da lignina, assim confirmando a análise termogravimétrica da Figura 18.

Pela Figura 23 é possível observar uma ilustração que o tratamento químico pode provocar no material lignocelulósico, pois para ter acesso à celulose, o escudo de lignina-hemicelulose deve ser quebrado, assim o tratamento químico deixa a celulose mais acessível, com a obstrução dos poros.

Figura 23 - Tratamento químico.



Fonte: BRIENZO *et al.* (2017).

Pelas análises de espectroscopia no infravermelho (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) realizadas para a casca do tamarindo tratadas com NaOH e HCl, podem-se concluir que o tratamento alcalino, pressupõe a solubilização da hemicelulose e da lignina, além de alterar a cristalinidade da celulose. A hemicelulose é solúvel em baixas concentrações de álcalis e, nestas condições, a lignina sofre hidrólise básica (ALBINANTE; PACHECO; VISCONTE, 2013). Enquanto o tratamento ácido, afeta principalmente a hemicelulose, pois a remoção da lignina em meio ácido é baixa, entretanto, durante este processo, a lignina sofre uma modificação ou realocação, deixando assim a celulose mais acessível (BRIENZO *et al.*, 2017).

5.1.5 Análise de superfície específica (Fisissorção N₂)

A caracterização do adsorvente pela análise de Fisissorção N₂ fornece parâmetros importantíssimos da propriedade textural do material, tais como, superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, que são fatores que influenciam diretamente no processo de adsorção. Os resultados estruturais obtidos pelo método da fisissorção de N₂ para a casca do tamarindo estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7- Área específica, volume de poros e diâmetro médio de poro (sem tratamento).

Superfície específica (m² g⁻¹)	Superfície específica de microporos (m² g⁻¹)	Volume total de poros ^a (cm³ g⁻¹)	Diâmetro médio de poros (nm)
1,823	0,000	0,003	5,714

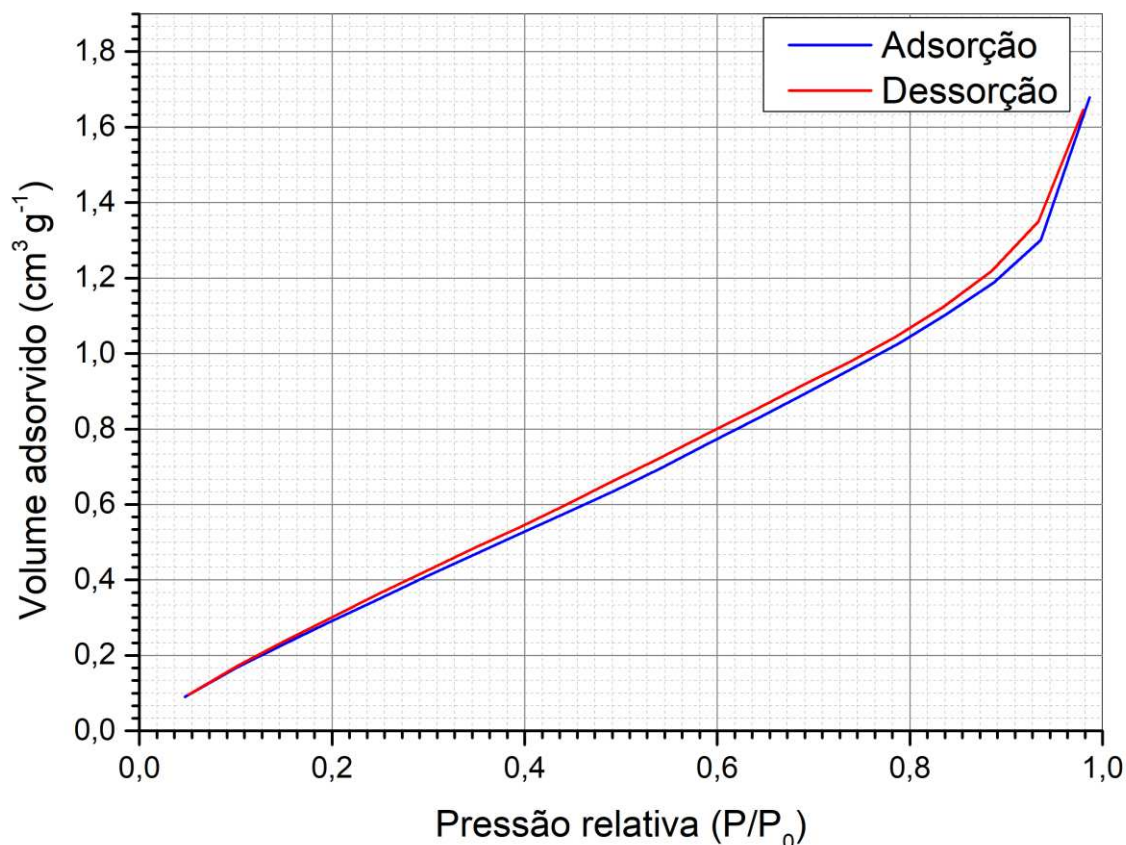
^a Em P/Po = 0,9865

Fonte: Autoria própria (2023)

Avaliando-se os resultados da caracterização da casca do tamarindo, expresso na Tabela 8, é possível notar uma similaridade com a caracterização realizada por López-González *et al.* (2017), o qual obteve-se uma superfície específica de 2,35 m² g⁻¹, volume total de poros de 0,003 cm³ g⁻¹ e o diâmetro médio de poros 5,67 nm. Nota-se que os volumes totais de poros foram similares para ambos os estudos e o diâmetro médio de poros teve-se uma diferença de apenas 0,04 nm, enquanto, a diferença da superfície específica foi de 0,527 m² g⁻¹. Na Figura 24

encontra-se a curva de adsorção e dessorção da análise de BET da casca do tamarindo.

Figura 24 - Curva de adsorção e dessorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os resultados estruturais obtidos apresentam superfícies específicas e volumes de poros muito baixos. Além da superfície específica de microporos nula.

Avaliando-se os resultados do diâmetro médio de poros obtidos (5,714 nm), apresentam valor superior a 2 nm, ou seja, podendo ser classificado na região de mesoporos, sendo coerente com a isoterma de adsorção e dessorção de N₂ (Figura 24).

A isoterma de adsorção e dessorção de N₂ apresentou uma pequena histerese, desta maneira, o formato da isoterma que mais se aproxima é a do tipo IV, a qual caracteriza adsorventes mesoporosos. Além disso, o tipo de histerese observado caracteriza-se como tipo H3, o qual está, geralmente, associado aos agregados de partículas semelhantes a placas, que dão origem a poros com forma de fenda (SING, 1982; THOMMES *et al.*, 2015).

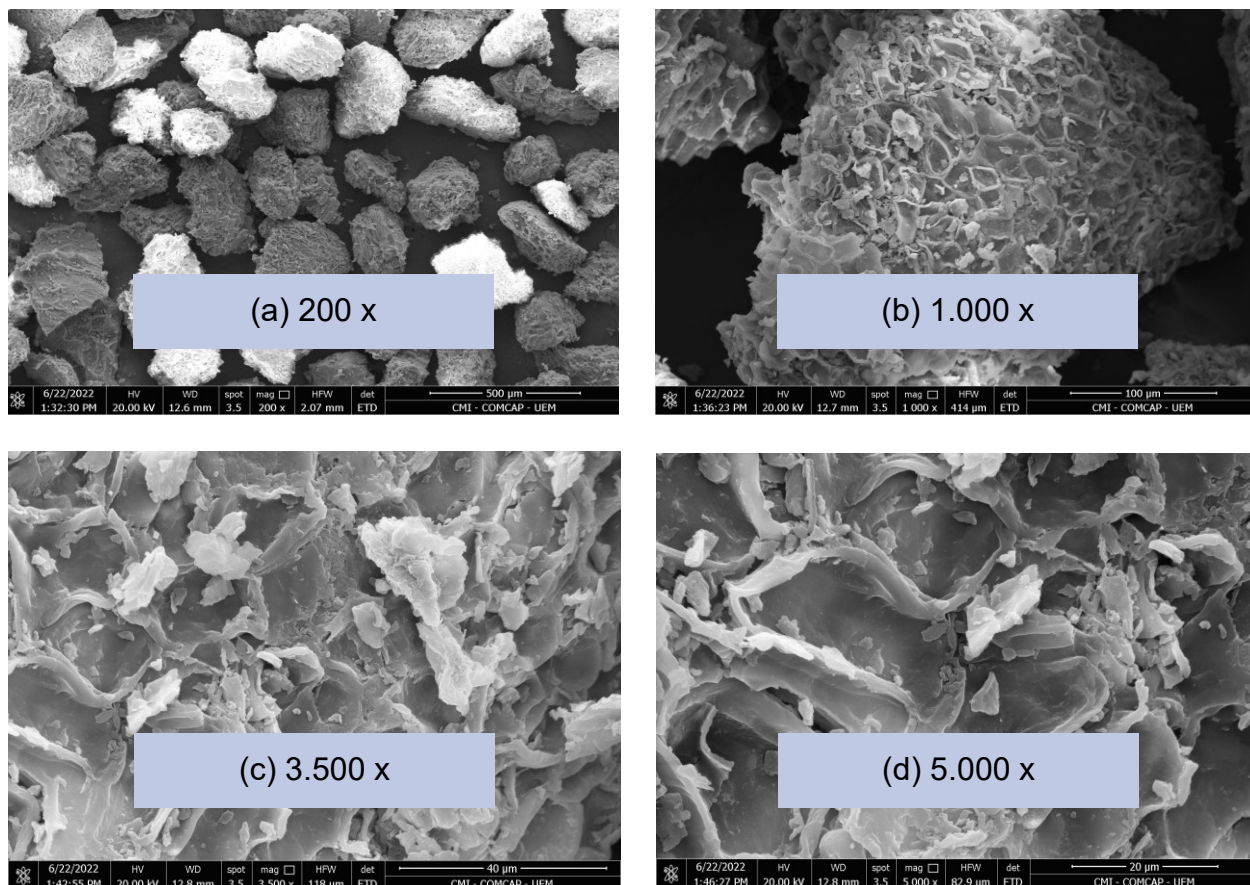
A caracterização da casca de tamarindo realizada por Gonsalves *et al.* (2014) e López-González *et al.* (2017), também indicou característica de mesoporos, com diâmetro médio de poros de 50,8 Å e 56,7 Å, respectivamente.

Apesar da baixa superfície específica ($1,823 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e a pequena quantidade de volume de poros ($0,003 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) apresentada pela casca do tamarindo, o diâmetro médio dos poros encontra-se na região de mesoporos (5,714 nm). Segundo DE SMEDT *et al.* (2015), o inseticida imidacloprid apresenta uma dimensão de $1 \times 0,6 \times 0,5 \text{ nm}$, conseqüentemente, pode-se introduzir no interior dos poros da casca do tamarindo, visto que sua dimensão é menor que o diâmetro médio de poros obtidos pelo método da fisissorção de N_2 .

5.1.6 Microscopia eletrônica de varredura MEV

As imagens da microscopia eletrônica de varredura realizadas para a casca de tamarindo foram com ampliações de 200, 1.000, 3.500 e 5.000 vezes (Figura 25).

Figura 25 - MEV



Fonte: Autoria própria (2023)

Pela Figura 25, observa-se que a casca do tamarindo apresenta algumas cavidades na sua estrutura, ou seja, uma superfície áspera, irregular e heterogênea, o que pode favorecer o processo de adsorção do inseticida imidacloprid. Gonsalves *et al.* (2014), também trabalhou com a casca de tamarindo sem tratamento químico e, obteve resultado semelhante.

As imagens da microscopia eletrônica de varredura, não é possível observar a presença de estrutura porosa, sendo coerente com a análise de fisissorção de N₂ (BET), a qual indicou que a casca do tamarindo apresenta baixos volumes de poros, além da superfície específica de microporos nula.

5.2 Ensaio de adsorção

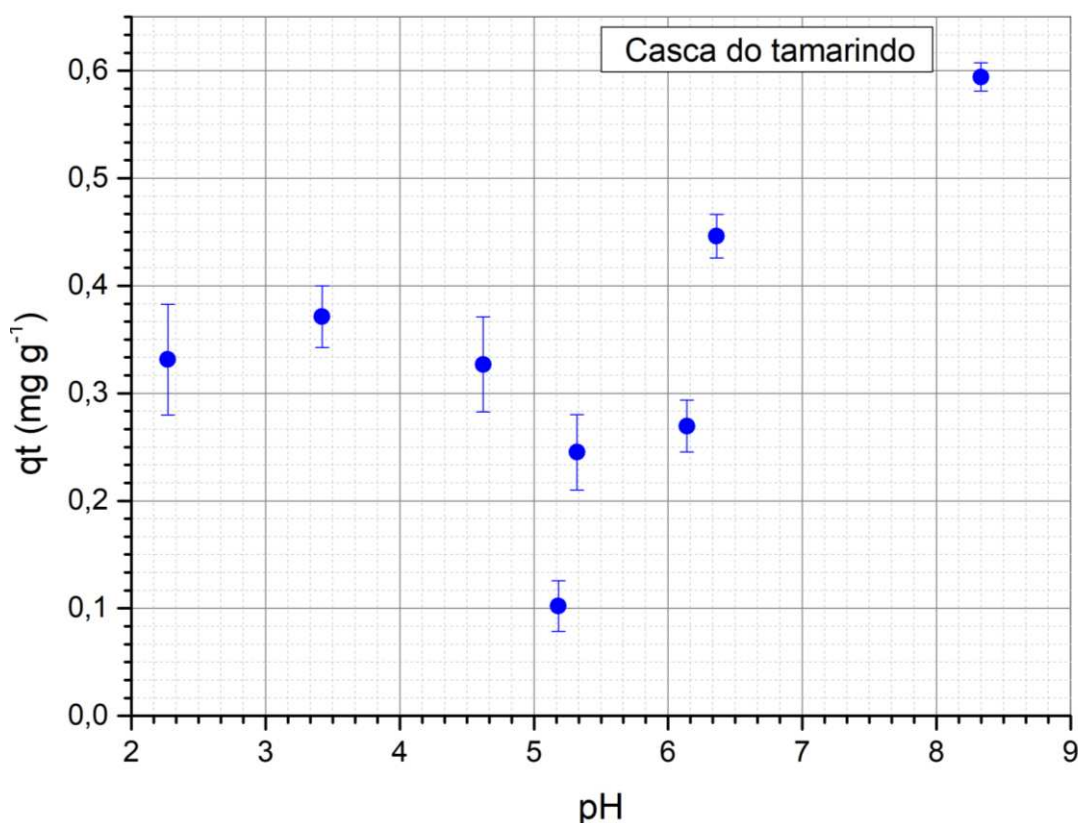
Nos ensaios de adsorção do inseticida imidacloprid pela casca do tamarindo em sistema batelada foram realizados testes preliminares onde avaliaram-se a influência dos parâmetros operacionais: influência do pH e a dosagem do adsorvente, e posteriormente com os melhores resultados obtidos realizaram-se o estudo da cinética de adsorção durante 24 horas e as isotermas de adsorção nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, e por fim avaliou-se a possibilidade de regeneração do adsorvente por meio de três ciclos de adsorção-dessorção.

5.2.1 Influência do pH

O pH do meio desempenha um papel significativo na eficiência de adsorção do biossorvente. Os grupos funcionais presentes na superfície do biossorvente são responsáveis pela adsorção da molécula do adsorvato, pois a estrutura desses grupos funcionais de superfície se modifica em diferentes valores de pH.

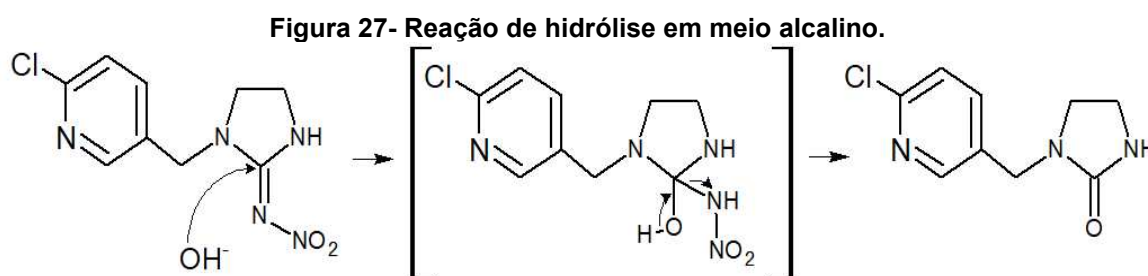
Os resultados indicaram claramente que o pH tem influência direta no potencial de adsorção da casca do tamarindo em relação ao imidacloprid, isso ocorre porque o pH afeta o grau de ionização do inseticida, além da carga superficial do adsorvente. Os resultados obtidos do experimento são mostrados na Figura 26.

Figura 26 - Influência do pH na adsorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

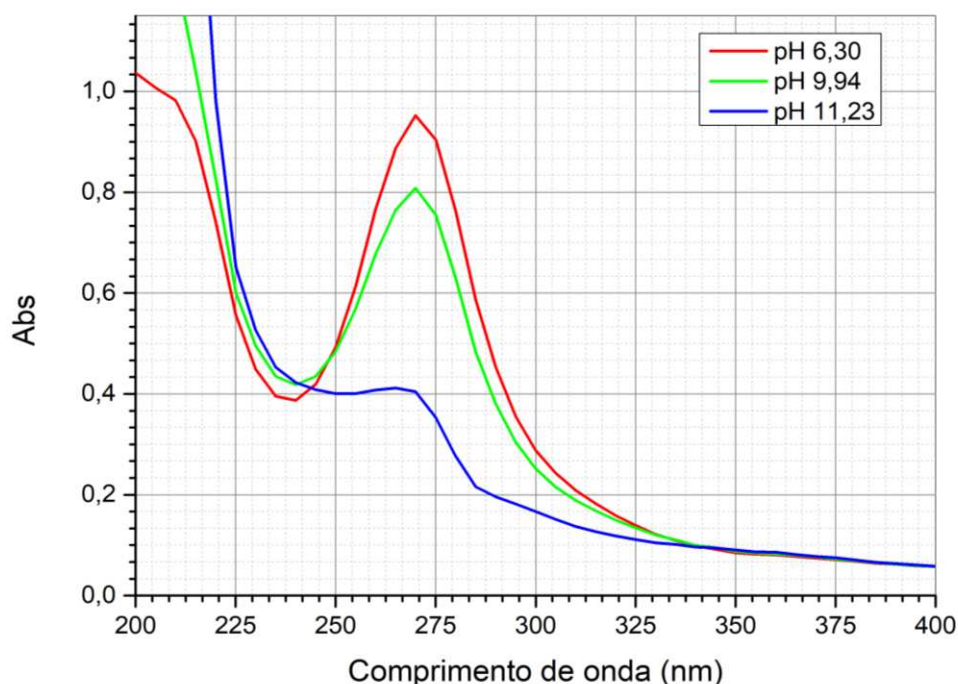
Observa-se pela Figura 26 que o processo de adsorção do inseticida com a casca do tamarindo é favorecida em valores de pH básico. Nos pHs maior que 6,30 obtiveram-se as maiores remoções do imidacloprid. Entretanto, em meio básico ocorre uma elevação da taxa de hidrólise, ou seja, a molécula do inseticida fica mais vulnerável devido à presença do grupamento OH^- , assim, tendo como o produto da reação 1-[(6-cloro-3-piridinil) metil] - 2-imidazolidona, conforme ilustrado na Figura 27.



Fonte: Adaptado de Zheng e Liu (1999)

Durante os ensaios observou-se o descolamento da banda de adsorção em meio básico, conforme apresentado na Figura 28.

Figura 28 - Deslocamento da banda de absorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

Com isso, comprovando a degradação do imidacloprid em meio alcalino. Esta degradação se intensifica quando o pH do meio se aproxima do valor do pKa do inseticida (11,10).

Tal fato, foi relatado em um estudo realizado por Zheng e Liu (1999), no qual os pesquisadores concluíram que a hidrólise do inseticida sucede de forma lenta em meio ácido e neutro, entretanto, conforme a elevação do pH o imidacloprid fica vulnerável a sofrer hidrólise decorrente da presença da hidroxila.

Para evitar qualquer interferência devido à presença do grupamento OH⁻, selecionou-se o pH natural da solução (6,30) para a realização dos ensaios consequentes.

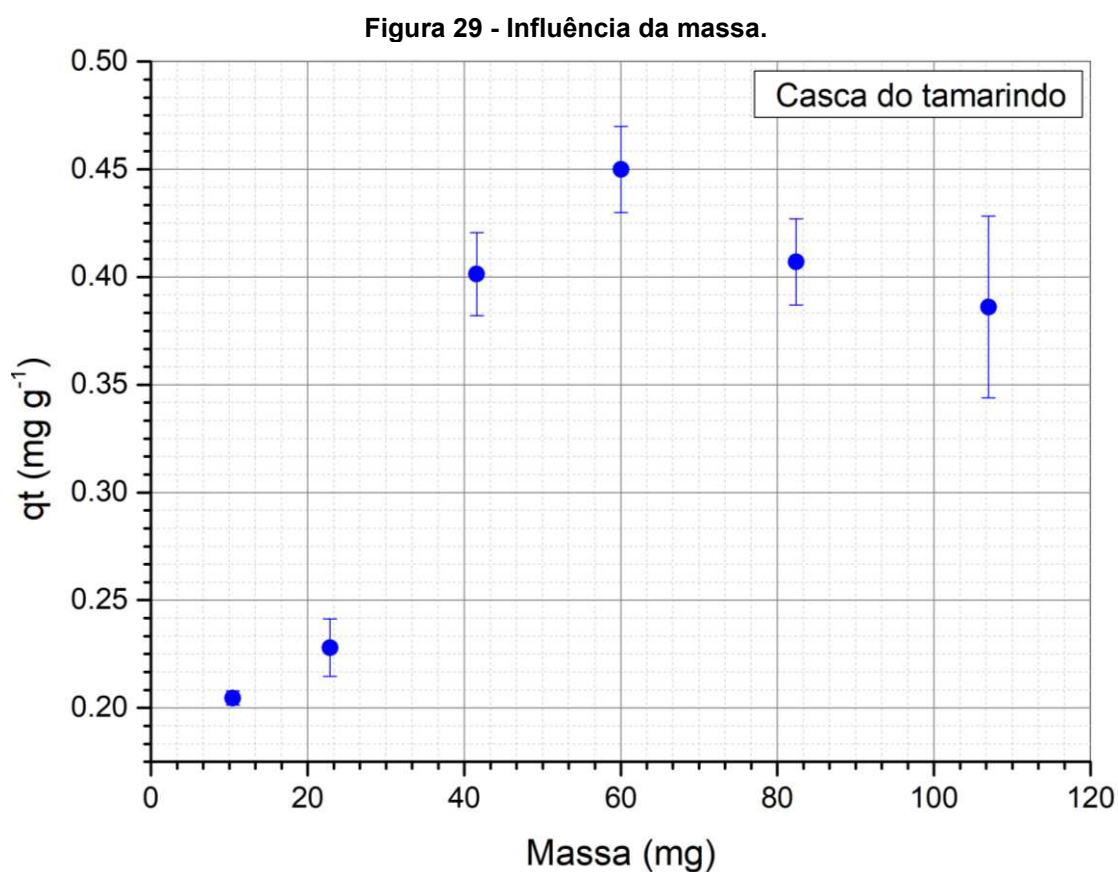
Comparando os resultados obtidos na Figura 26 com a avaliação do pH_{PCZ} do adsorvente, apresentado na Figura 15, verifica-se que o processo de adsorção é favorecido quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} da casca do tamarindo (pH_{PCZ} = 5,1). Em valores de pH básico a superfície do adsorvente fica carregada negativamente, levando a uma atração eletrostática com o inseticida, visto que o imidacloprid existirá quase inteiramente catiônico entre os valores de pH de 5 a 9 (PUBCHEM, 2022).

Nota-se, que no pH_{PCZ} a capacidade de adsorção teve uma queda brusca, sendo praticamente nula, indicando que a adsorção do imidacloprid na casca de

tamarindo é influenciado pelas interações tipo íon-íon. Pelo fato, que neste valor de pH, a carga líquida do adsorvente é nula, ou seja, não favorece a adsorção de cátions e nem a de ânions.

5.2.2 Influência da massa

Na Figura 29 contém os dados experimentais obtidos no ensaio de adsorção variando-se a massa de adsorvente.

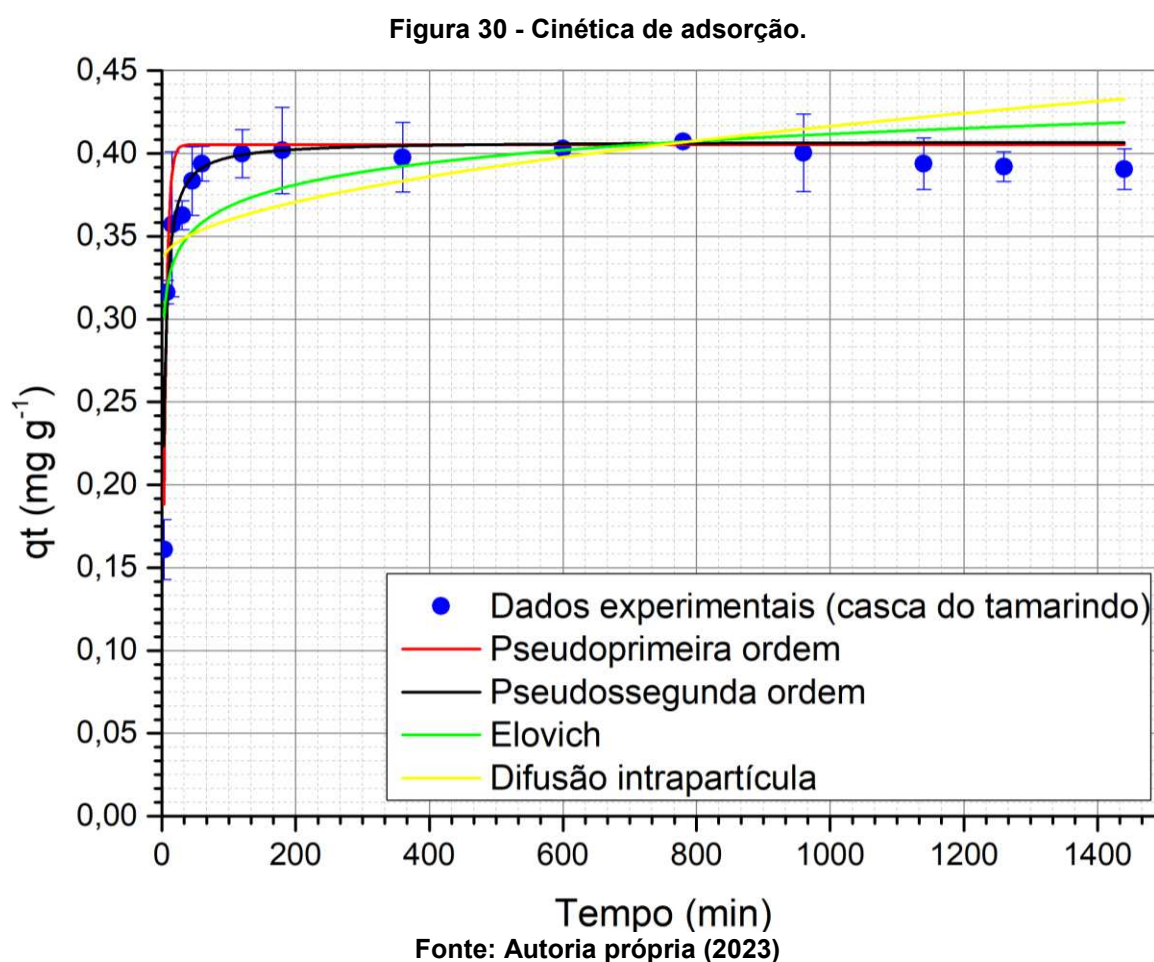


Pela Figura 29, é possível verificar que a eficiência de remoção do pesticida aumentou com a elevação da massa do adsorvente até atingir a máxima capacidade de remoção em 60,00 mg. Entretanto, a eficiência da remoção diminuiu quando elevou-se a massa do adsorvente para valores acima de 60,00 mg, isso pode ser explicado pela maior disponibilidade de sítios ativos, o que se torna impossível determinar a capacidade máxima de adsorção, pois não houve a saturação dos sítios ativos (CUSIOLI *et al.*, 2019). Com isso, a dosagem ótima de biossorvente foi mantida em

60,00 mg para os estudos de adsorção do inseticida em todos os experimentos subsequentes.

5.2.3 Cinética de adsorção

Após a determinação das melhores condições nos testes preliminares realizou-se a cinética de adsorção do imidacloprid com a casca do tamarindo. Os modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e de Weber e Morris foram ajustados aos dados experimentais, conforme apresentado na Figura 30.



Por meio da Figura 30, nota-se que a adsorção do imidacloprid ocorreu rapidamente nos primeiros 150 minutos, o que podem associados com a disponibilidade de sítios ativos. O tempo de equilíbrio foi atingido em 780 minutos com capacidade máxima de adsorção de 0,4070 mg g⁻¹.

Os parâmetros dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem, Elovich e de Weber e Morris, estão descritos na Tabela 8.

Tabela 8 - Ajustes dos modelos cinéticos.

Modelo Cinético	Parâmetros	Valores	R²	X²
Pseudoprimeira ordem	q _e	0,4053	0,8925	2,8486
	K ₁	0,2081		
Pseudossegunda ordem	q _e	0,4070	0,9237	2,0218
	K ₂	0,9930		
Elovich	α	48733,2500	0,7179	7,4730
	β	52,6195		
Weber e Morris	k _{dif}	0,0026	0,5067	13,0670
	C _d	0,3339		

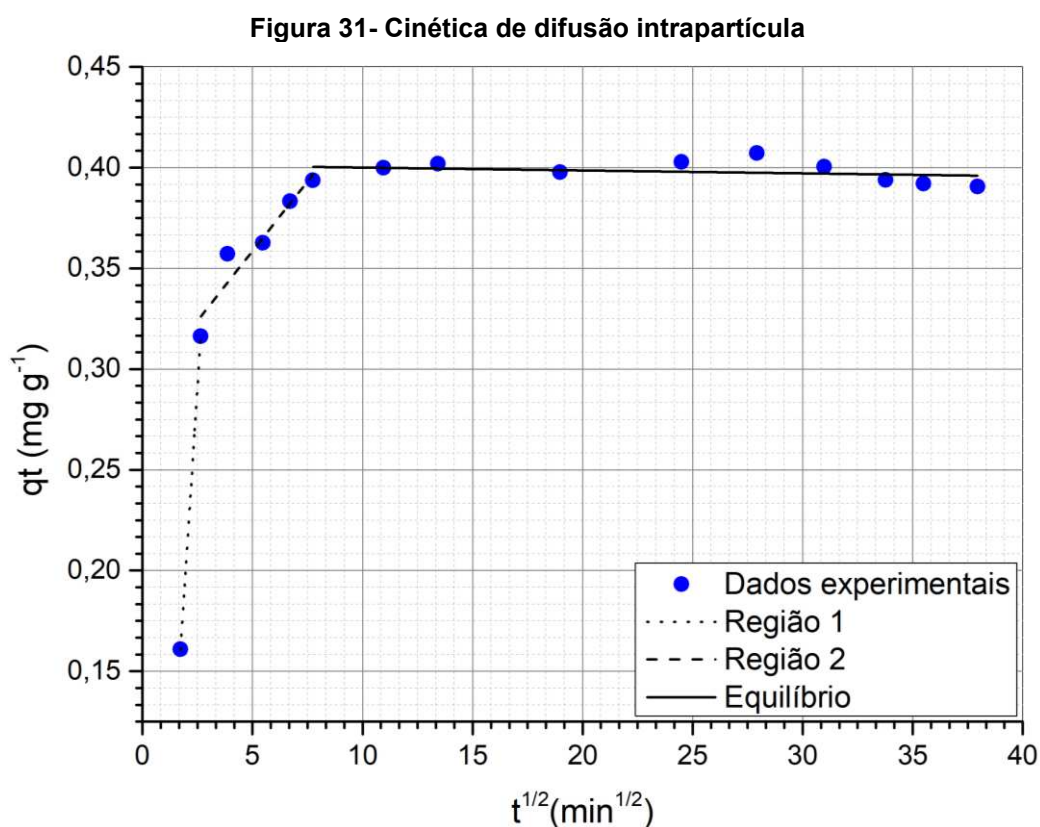
Fonte: Aatoria própria (2023)

Analisando os valores apresentados na Tabela 8, nota-se que o modelo de pseudossegunda ordem apresentou o melhor ajuste aos dados experimentais (R² de 0,924), seguido pelo modelo pseudoprimeira ordem (R² de 0,892).

No estudo realizado por Cobas *et al.* (2016), os autores também obtiveram o modelo de pseudossegunda ordem como o melhor ajuste dos dados cinéticos para a casca de castanha com tratamento ácido para a remoção do inseticida imidacloprid, em que alcançaram um R² de 0,9976, com um q_e de 0,3462 mg g⁻¹ e K₂ igual 0,5253 g mg⁻¹ min⁻¹. Comparando-se as pesquisas, nota-se que o valor de q_e (quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio) foram próximos com uma diferença de apenas 0,0612 mg g⁻¹, ou seja, um resultado próximo ao obtido no presente estudo. De modo similar, o modelo de pseudossegunda foi o que melhor explicou a cinética de adsorção do imidacloprid nos estudos realizados por SRIKHAOW *et al.* (2022) e MA *et al.* (2021).

5.2.3.1 Cinética de difusão intrapartícula

Realizou-se a avaliação do modelo de difusão intrapartícula proposto por Weber & Morris (1963) (Figura 31). Investigando-se, além da adsorção, a influência dos processos difusivos, dentre os quais podem limitar a velocidade global do processo de adsorção.



Fonte: Autoria própria (2023)

Avaliando-se a cinética de difusão intrapartícula (Figura 31), verifica-se uma primeira região (0 - 2,65 $\text{min}^{1/2}$) correspondente à transferência de massa externa, ou seja, a difusão do imidacloprid na fase líquida. Estas primeiras regiões lineares apresentam uma inclinação elevada, indicando que esta etapa do processo é rápida. A segunda região (2,65 - 7,75 $\text{min}^{1/2}$), por sua vez, pode estar relacionada com a difusão interna nos poros da casca do tamarindo (mesoporos) e a adsorção do inseticida nos sítios ativos. Esta etapa apresenta uma velocidade inferior à primeira região, indicando que a taxa de adsorção é inferior limitando o processo global. Finalmente, a última região, em torno de 7,75 - 37,95 $\text{min}^{1/2}$, ocorre quando se atinge o equilíbrio, de forma que a taxa de adsorção pode ser considerada nula.

Na Tabela 9 são apresentados os parâmetros estimados para as constantes de difusão em cada uma das etapas que regem o processo de adsorção do imidacloprid na casca do tamarindo.

Tabela 9- Parâmetros estimados do modelo de difusão intrapartícula

Etapa	Parâmetro	
Região 1	$k_{d,1}$ ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{1/2}$)	1,4826
	C_1 (mg g^{-1})	0,0777
	R^2	1,000
Região 2	$k_{d,2}$ ($\text{mg}^{-1} \text{min}^{1/2}$)	0,0138
	C_2 (mg g^{-1})	0,2896
	R^2	0,9121
Equilíbrio	q_e (mg g^{-1})	0,4015

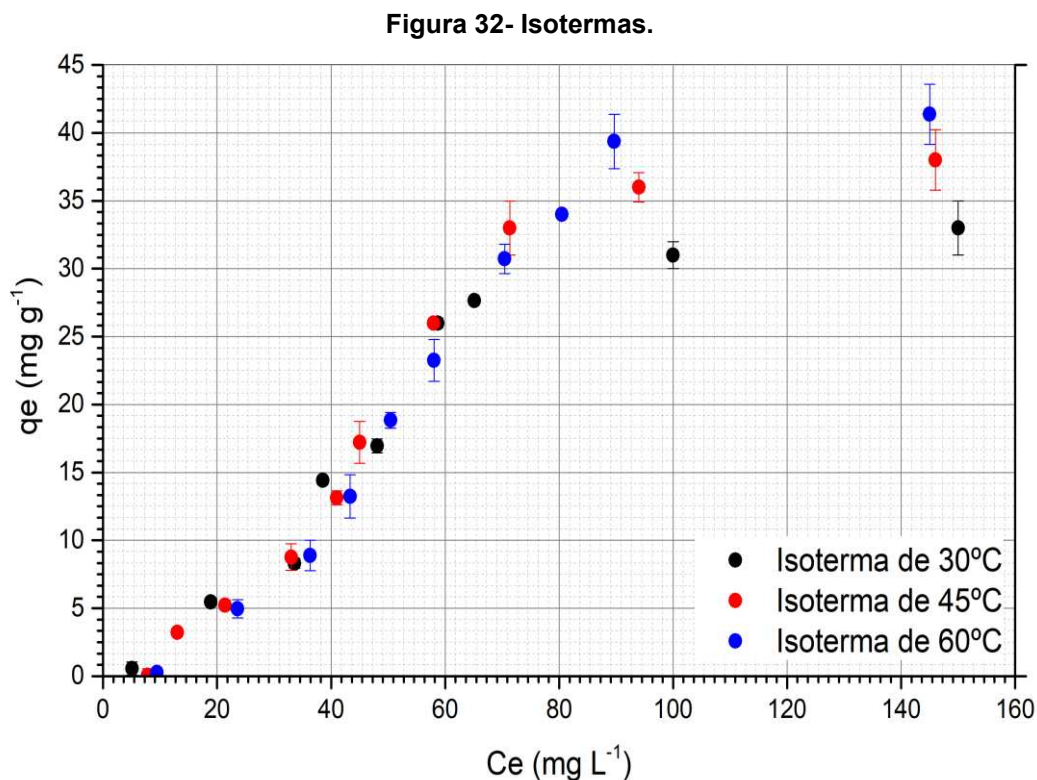
Fonte: Autoria própria (2023)

Avaliando-se os valores de coeficiente de correlação (R^2), apresentados na Tabela 9, verifica-se que as regiões observadas apresentam um comportamento linear. Pelo valor da constante de difusão externa ($k_{d,1}$) nota-se que a etapa de transferência de massa externa (difusão no filme) é mais rápida, apresentando uma maior inclinação. A taxa de adsorção apresentada na Região 2 ($k_{d,2}$) foi menor, indicando que a etapa de difusão intrapartícula e adsorção é mais lenta, limitando o processo global de adsorção. Portanto, o processo de adsorção do imidacloprid é dependente de etapas sucessivas de difusão e adsorção.

5.2.4 Isotermas de adsorção

Determinado o tempo de equilíbrio pelo estudo da cinética de adsorção realizaram-se os ensaios de equilíbrio de adsorção do imidacloprid na casca do tamarindo. Os experimentos para a obtenção das isotermas de adsorção do inseticida foram realizados com as mesmas condições utilizadas no ensaio cinético, variando apenas as concentrações iniciais do imidacloprid (entre 10 e 280 mg L^{-1}) e a

temperatura. As curvas de equilíbrio foram realizadas nas temperaturas de 30, 45 e 60°C, conforme apresentado na Figura 32.



Fonte: Autoria própria (2023)

Nota-se que a capacidade de adsorção teve um pequeno aumento conforme a elevação da temperatura. O aumento da temperatura pode afetar a mobilidade das moléculas do inseticida, levando um aumento na taxa de difusão no seio da solução, pois reduz à viscosidade.

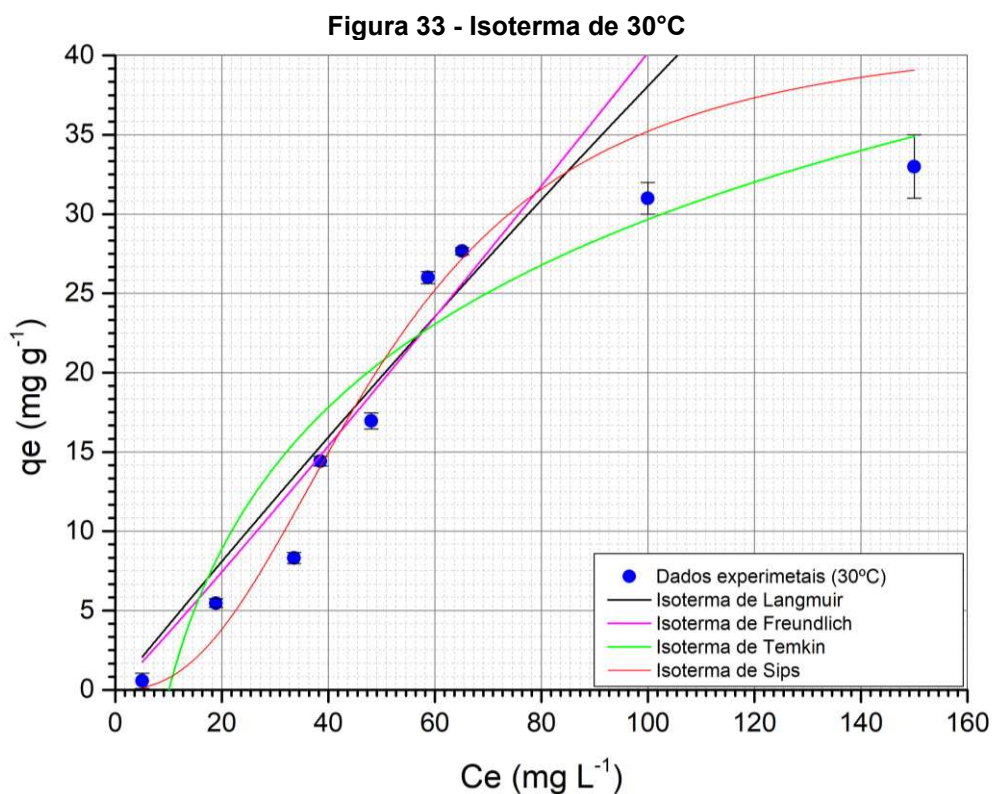
É possível visualizar pela Figura 32, que além da influência da temperatura, observa-se que a concentração inicial também interferiu na capacidade de adsorção. Inicialmente, em baixas concentrações de imidacloprid, ocorre um aumento gradual da capacidade de adsorção em função de C_e até atingir o equilíbrio quando a concentração inicial foi de 250,00 mg L⁻¹.

Ao analisar a Figura 32, observa-se que as isotermas obtidas em todas as temperaturas assemelham-se à curva do tipo S e subgrupo 2 da classificação de isotermas para adsorção em líquidos realizada por Giles, Smith e Huitson (1974). As curvas do tipo S são caracterizadas por uma interação entre soluto-soluto, ou seja, há uma interação intermolecular, também chamada de adsorção cooperativa. O subgrupo 2 indica representa a monocamada foi preenchida.

A curva do tipo S do subgrupo 2 pressupõem algumas condições de adsorção como uma moderada interação intermolecular e uma forte competição pelos sítios de adsorção. As forças de atração soluto-soluto podem causar adsorção cooperativa, ou seja, moléculas adsorvidas do adsorvato têm efeito na adsorção de novas moléculas (GILES; SMITH; HUITSON, 1974). Portanto, esta forte interação entre soluto-soluto pode favorecer a formação de multicamadas.

Nota-se, ainda na Figura 32, que o aumento da temperatura influenciou de forma positiva no processo de adsorção. A isoterma de 60°C apresentou a maior capacidade de adsorção de 41,37 mg g⁻¹, seguido da temperatura de 45°C, com 38,01 mg g⁻¹, e por último a temperatura de 30°C, com 33,02 mg g⁻¹. Este aumento é um indício que o processo é endotérmico.

Com o objetivo de descrever o comportamento dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção do imidacloprid pela casca do tamarindo foram empregados modelos matemáticos de Langmuir, Sips, Freundlich e Temkin. O modelo de Sips descreveu de forma mais adequada o processo de adsorção do inseticida. Na Figura 33 apresenta os ajustes dos modelos matemáticos para Isoterma de 30°C.



Fonte: Autoria própria (2023)

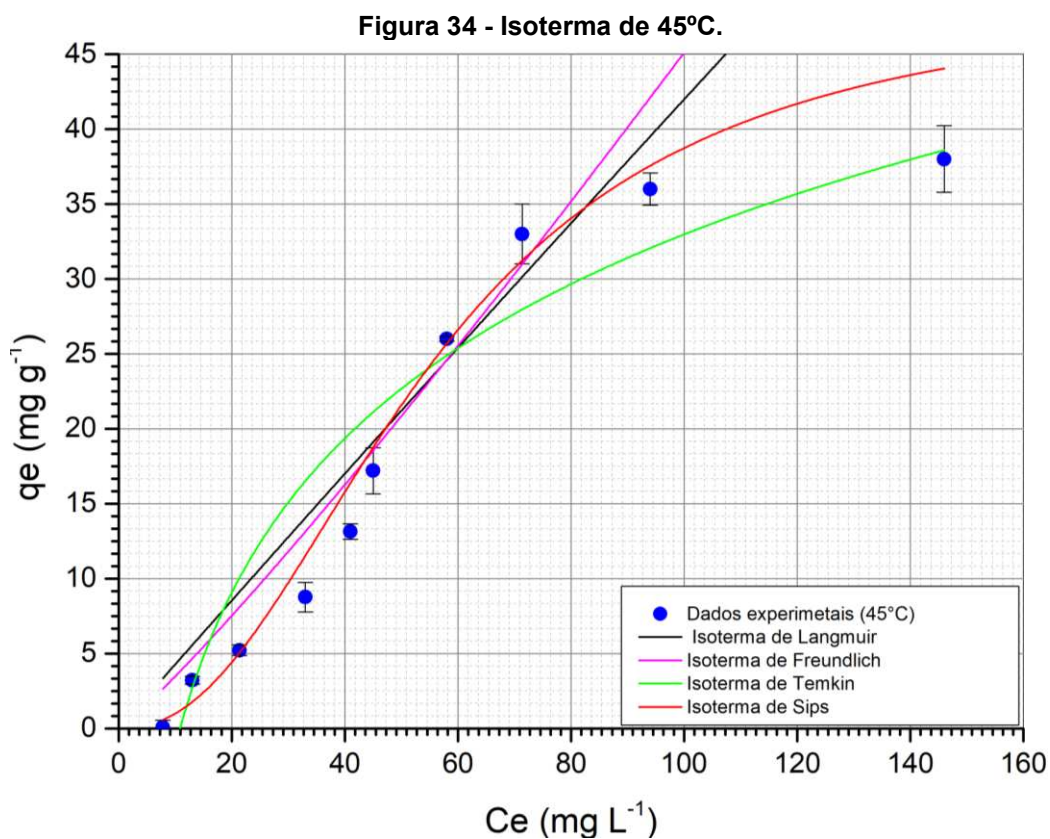
Os parâmetros dos modelos de Sips, Langmuir, Freundlich e Temkin para dos dados experimentais na temperatura de 30°C, estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10 - Ajustes matemáticos isoterma de 30°C.

Isoterma	Parâmetros	Valores	R ²	χ ²
Langmuir	$q_{máx}$	513,77	0,892	92,549
	K_L	8,001		
Freundlich	K_F	0,320	0,822	92,780
	n	1,040		
Sips	$q_{máx}$	41,728	0,962	32,589
	b_s	0,020		
	m_s	2,475		
Temkin	A	0,099	0,774	194,708
	B	12,910		

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 34 encontra-se os ajustes dos modelos de Langmuir, Sips, Freundlich e Temkin para Isoterma de 45°C.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os parâmetros dos modelos de Sips, Langmuir, Freundliche e Temkin para dos dados experimentais na temperatura de 45°C, estão descritos na Tabela 11.

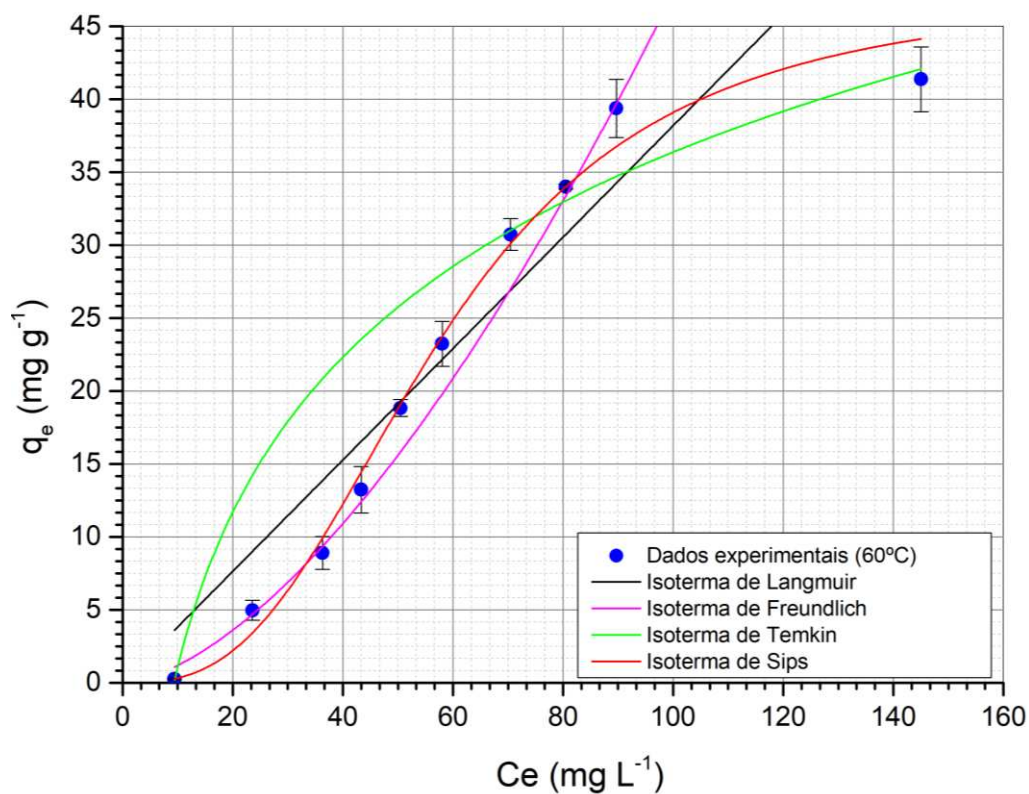
Tabela 11- Ajustes matemáticos isoterma de 45°C.

Isoterma	Parâmetros	Valores	R ²	χ ²
Langmuir	$q_{máx}$	2003,908	0,928	66,910
	K_L	2,140		
Freundlich	K_F	0,260	0,935	60,922
	n	1,110		
Sips	$q_{máx}$	49,010	0,985	13,336
	b_s	0,017		
	m_s	2,261		
Temkin	A	0,092	0,920	74,608
	B	14,850		

Fonte: Autoria própria (2023)

Na Figura 35 encontra-se os ajustes dos modelos de Langmuir, Sips, Freundlich e Temkin para Isoterma de 60°C.

Figura 35 - Isoterma de 60°C.



Fonte: Autoria própria (2023)

Os parâmetros dos modelos de Sips, Langmuir, Freundliche e Temkin para dos dados experimentais na temperatura de 60°C, estão descritos na Tabela 12.

Tabela 12- Ajustes matemáticos isoterma de 60°C.

Isoterma	Parâmetros	Valores	R ²	X ²
Langmuir	$q_{máx}$	1,908	0,892	459,557
	K_L	2,001		
Freundlich	K_F	0,020	0,981	80,820
	n	1,590		
Sips	$q_{máx}$	47,41	0,999	1,5115
	b_s	0,017		
	m_s	2,838		
Temkin	A	0,107	0,980	67,225
	B	15,336		

Fonte: Autoria própria (2023)

O modelo de Langmuir conforme observado nas Figuras 33, 34 e 35 e nas Tabelas 10, 11 e 12, não se ajustou aos dados experimentais de isotermas de adsorção. Visto que, este modelo não prever o aumento da capacidade de adsorção em concentrações elevadas, pois considera que o processo de adsorção ocorra apenas em monocamada, além que cada sítio de adsorção pode conter apenas uma espécie de adsorvato, os quais são energeticamente equivalentes.

Observando-se os valores de R² apresentados pelos modelos verifica-se que para todas as temperaturas a isoterma de Sips apresentou-se o melhor ajuste aos dados experimentais. As isoterma Sips é uma combinação das expressões de Langmuir e Freundlich, e é utilizada para prever os sistemas de adsorção heterogêneos. Em baixas concentrações de adsorvato, associa-se à isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações, prevê a formação de uma monocamada característica da isoterma de Langmuir (FOO; HAMEED, 2010). Portanto, a isoterma de Sips foi coerente com a análise da microscopia eletrônica de varredura (MEV), a qual apresentou uma superfície irregular e heterogênea.

Portanto, tanto pela classificação de isotermas realizada por Giles, Smith e Huitson (1974) e pela isoterma de Sips prevê uma força de atração soluto-soluto, assim indicando a possibilidade de formação de multicamadas.

No estudo realizado por SRIKHAOW *et al.* (2022), em que se utilizou biocarvão derivado de cavacos de madeira de eucalipto para remoção do imidacloprid também teve o melhor ajuste o modelo de Sips. Em 2015, Mandal e Singh avaliaram diversas isotermas para a adsorção de imidacloprid em casca de *Eucalyptus tereticornis L.*, os pesquisadores obtiveram um bom ajuste da isoterma de Sips, com R^2 de 0,993.

5.2.5 Termodinâmica de adsorção

Com o objetivo de avaliar a termodinâmica do processo de adsorção do imidacloprid pela casca do tamarindo, e obter informações sobre as características do mecanismo que o processo é regido, calculou-se a partir dos dados experimentais das isotermas de adsorção a constante de equilíbrio termodinâmico (K_a), e com isso obteve-se os valores ΔG° e pela equação de van't Hoff calcularam-se ΔH° e ΔS° . Os resultados dos parâmetros termodinâmicos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13- Termodinâmica de adsorção

T (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
303,15	-12,059		
318,15	-12,914	2,235	47,303
333,15	-13,468		

Fonte: Aatoria própria (2023)

A variação da entalpia (ΔH°) apresentou um valor positivo, indicando que o processo é endotérmico, confirmando os resultados observados nas isotermas de adsorção. Além disso, a amplitude dos resultados revela a natureza do processo, ou seja, valores de entalpia entre 0 e 40 kJ mol⁻¹ indica uma fisissorção, enquanto valores acima de 40 kJ mol⁻¹, uma quimissorção (SCHEUFELE *et al.*, 2014). Sendo assim, o processo de adsorção do inseticida imidacloprid pela casca do tamarindo é predominantemente de natureza física, podendo assim ocorrer a formação de multicamadas.

O modelo de isoterma de Sips, em baixas concentrações de adsorvato, associa-se à isoterma de Freundlich, a qual prevê a formação de multicamadas (NAGARAJAN *et al.*, 2021). Supostamente, a primeira camada é formada a partir das interações (ligações de hidrogênio e interação π - π) entre o imidacloprid e os grupos funcionais presente na casca do tamarindo, e as camadas subsequentes ocorrem devido as interações entre as moléculas do inseticida já adsorvidas.

Os valores de ΔG° negativos indicam que a adsorção do imidacloprid em casca do tamarindo ocorre de maneira espontânea, sendo assim, o aumento da temperatura favoreceu a adsorção. A natureza do processo adsorptivo também pode ser avaliada segundo os valores de energia de Gibbs. Os valores de ΔG° sendo menores que -20 kJ mol^{-1} , são característicos de fisissorção (NAGARAJAN *et al.*, 2020), assim como pela entalpia indica a presença de adsorção física.

MA *et al.* (2021), no seu estudo de adsorção de imidacloprid em biocarvões de bagaço de cana-de-açúcar, obtiveram valores próximos, em que a capacidade de adsorção foi positivamente correlacionada com a temperatura e o processo ocorreu de forma espontânea.

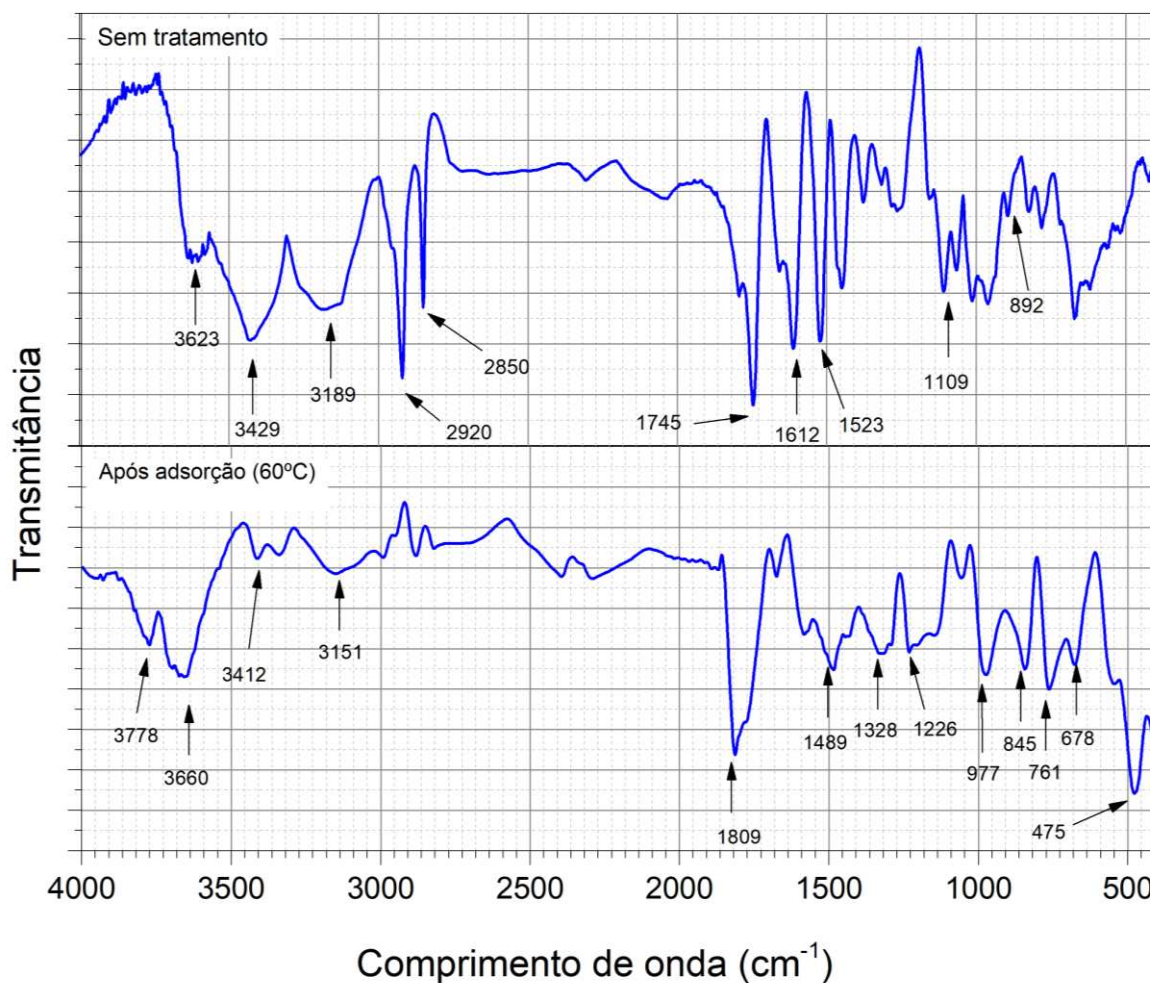
O valor estimado de ΔS° foi positivo, indicando afinidade entre a casca do tamarindo e o inseticida imidacloprid, além do aumento da aleatoriedade/desordem na interface sólido-líquido após a adsorção.

De modo geral, pelos resultados obtidos, podem-se sugerir que a adsorção do imidacloprid na casca de tamarindo pode ser predominantemente de natureza física.

5.2.6 Espectroscopia no infravermelho (FTIR) após adsorção

Pelo FTIR é possível avaliar como as interações entre o adsorvente e o adsorvato ocorrem. O aparecimento de bandas de absorção correspondente ao imidacloprid, como as 1328 e 1226 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico do $-\text{NO}_2$ (QUINTAS *et al.*, 2004) na análise FTIR após o processo de adsorção (Figura 36).

Figura 36 - FTIR (Após a adsorção na temperatura de 60°C)



Fonte: Autoria própria (2023)

O espectro FTIR da casca do tamarindo sem tratamento químico antes da adsorção apresentou-se bandas na faixa de 3623 cm⁻¹- 3189 cm⁻¹, as quais apontam a presença de ácidos carboxílicos (O-H), após a adsorção estas bandas deslocaram indicando uma possível interação entre o nitrogênio do anel aromático por meio de ligações de hidrogênio. Ocorreu, também, o desaparecimento das 2920 cm⁻¹ e 2850 cm⁻¹ que é referente aos grupos -CH, -CH-OH e -CH₂, o que apontam uma possível interação da casca do tamarindo com o imidacloprid.

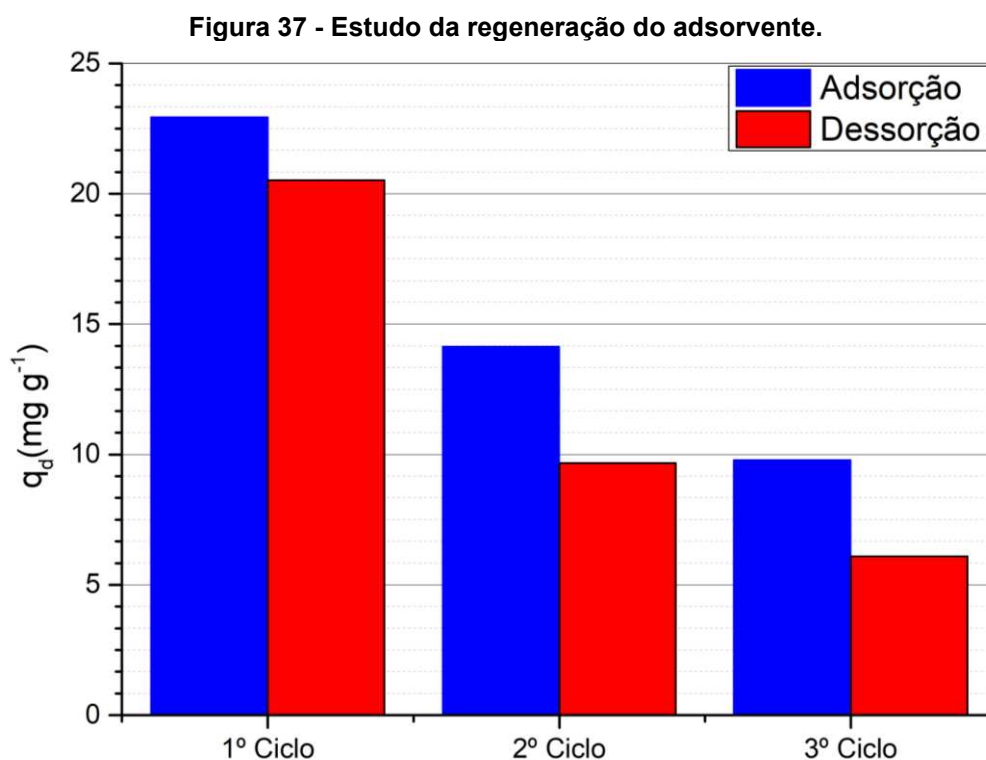
As bandas em 1612 cm⁻¹ e 1523 cm⁻¹ indica a presença de anéis aromáticos, associado as vibrações de estiramento da ligação C=C de derivados de benzenos e outros compostos aromáticos e carbonila (C=O). Nota-se que após a adsorção do imidacloprid, as intensidades das bandas correlacionadas a C=C e C=O mudaram e deslocaram-se para comprimento de ondas menores (1576 e 1489 cm⁻¹).

Estas mudanças podem estar correlacionadas com a interação entre os derivados aromáticos presentes na casca do tamarindo e as moléculas do inseticida por meio da interação π - π formada entre os anéis piridínicos. Tais mudanças também foram observadas por SRIKHAOW *et al.* (2022), em que se utilizou biocarvão derivado de cavacos de madeira de eucalipto para remoção do imidacloprid.

5.2.7 Estudo da regeneração do adsorvente.

O estudo da regeneração da casca do tamarindo foi conduzido por meio de três ciclos de adsorção/dessorção. Os resultados indicaram que o adsorvente apresentou uma capacidade de adsorção de $22,94 \text{ mg g}^{-1}$ no primeiro ciclo, no segundo de $11,08 \text{ mg g}^{-1}$ e no terceiro de $9,64 \text{ mg g}^{-1}$.

Pela Figura 37 é possível visualizar que foi possível realizar a dessorção do imidacloprid retido na casca do tamarindo. No 1º Ciclo, o adsorvente é regenerado, aproximadamente 94,38%, sendo que no segundo 76,93% e no terceiro 62,22%. A possibilidade de recuperar parte do adsorvente por dessorção e pelos resultados obtidos pelo estudo da termodinâmica indica que o processo de adsorção é predominantemente de natureza física.



Fonte: Autoria própria (2023)

No entanto, o imidacloprid não foi totalmente removido, sendo assim um indício de que o mesmo foi adsorvido por um mecanismo de quimissorção. Portanto, o processo de adsorção do inseticida na casca do tamarindo supostamente é uma combinação da adsorção química e física, ou seja, conforme a saturação dos sítios ativos, inicia-se o processo de adsorção em multicamada, na qual as moléculas do imidacloprid interagi com as moléculas do inseticida já aderidas à superfície do material adsorvente.

Mandal, Singh e Purakayastha, (2017) realizaram o estudo da dessorção do imidacloprid em diversos biocarvões, os resultados variou entre 2,6–25,6%, tendo o biocarvão de lascas de bambu a melhor recuperação com 25,6%, valor este inferior comparado com o resultado obtido no presente estudo.

Apesar de ser observada a diminuição na capacidade de adsorção após 3 ciclos, estes resultados indicam que a casca do tamarindo apresenta um potencial remoção do inseticida imidacloprid de soluções aquosas.

6 CONCLUSÕES

Durante o desenvolvimento da pesquisa foi possível chegar a algumas conclusões, envolvendo a caracterização do material e o processo de adsorção do inseticida imidacloprid pela casca do tamarindo.

Na caracterização do adsorvente pela análise de BET, a qual apresentou baixos valores de área específica e volume de poros, verificou-se que a casca do tamarindo é um material pouco poroso, apresentando um diâmetro médio de poros, sendo classificado na região de mesoporos. Pelas análises termogravimétricas (TGA) e espectroscopia no infravermelho (FTIR) revelou que a casca do tamarindo é composta, majoritariamente, por três principais polímeros que constituem a biomassa lignocelulósica: celulose, lignina e hemicelulose.

Já a avaliação do ponto de carga zero mostrou que a adsorção é favorecida em valores superiores ao pH_{pcz} (5,10), visto que a molécula do inseticida imidacloprid existirá quase inteiramente catiônico entre os valores de pH de 5 a 9.

Pelo tratamento básico observou-se que as mudanças na estrutura da casca do tamarindo, estão relacionadas com a remoção da lignina e a quebra das ligações éster da hemicelulose, conseqüentemente ocorrendo uma modificação na estrutura da celulose. Enquanto, no tratamento com o ácido as modificações observadas na estrutura da casca do tamarindo, estão relacionadas com a remoção parcial da hemicelulose e celulose, conseqüentemente ocorrendo uma modificação na estrutura da lignina.

Já no estudo da cinética de adsorção na casca do tamarindo, o modelo de pseudossegunda ordem foi o que mais se ajustou aos dados experimentais, alcançando a maior remoção em 780 minutos com uma capacidade de adsorção de $0,4070 \text{ mg g}^{-1}$ na temperatura de $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Os parâmetros termodinâmicos propõem o mecanismo de adsorção em multicamadas, onde o modelo Sips melhor se ajustou aos dados experimentais, indicando que o adsorvente apresenta superfície heterogênea como identificado pelo MEV. Apesar da área superficial obtida pela análise de BET ser muito baixa, a casca do tamarindo pode atingir elevados valores de remoção do inseticida devido à formação de multicamadas.

Ao avaliar os resultados obtidos, verificou-se que o processo de adsorção do imidacloprid pela casca do tamarindo ocorre pelos dois mecanismos, em monocamada, em que a molécula do inseticida interage com os sítios ativos

disponíveis na superfície do adsorvente, em baixas concentrações em solução. Além disso, a adsorção em multicamada, na qual as moléculas do imidacloprid interagi com as camadas do inseticida já aderidas à superfície do material adsorvente, ocorrendo principalmente em elevadas concentrações.

Desse modo, a utilização da casca do tamarindo como adsorvente agregou valor a materiais que seriam descartados como resíduos, além dos benefícios ao meio ambiente, podendo ser utilizadas na remoção de imidacloprid, sendo este um inseticida com elevado poder de contaminação de solos e águas, decorrente da sua alta solubilidade.

REFERÊNCIAS

AKIL, H. M., *et al.* Kenaf fiber reinforced composites: A review. **Materials & Design**, v. 32, n. 8, p. 4107–4121, 2011.

ALPIZAR-REYES, E., *et al.*, Functional properties and physicochemical characteristics of tamarind (*Tamarindus indica* L.) seed mucilage powder as a novel hydrocolloid. *Journal of Food Engineering*, v. 209, p. 68-75, 2017.

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, 2022.

ANIRUDHAN, T. S.; RADHAKRISHNAN, P. G. Kinetic and equilibrium modelling of Cadmium (II) ions sorption onto polymerized tamarind fruit shell. **Desalination**, v. 249, n. 3, p. 1298–1307, 2009.

ASEPERI, A. K., *et al.* Behaviour of neonicotinoids in contrasting soils. **Journal of Environmental Management**, v. 276, p. 111329, 2020.

ASGHER, M.; BHATTI, Haq. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. **Ecological Engineering - ECOL ENG**, v. 38, 2012.

ATKINS P., PAULA J., Físico-química: fundamentos. 6. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2018.

BASS, C., *et al.* The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides. **Pesticide Biochemistry and Physiology**, v. 121, p. 78–87, 2015. (Insecticide and Acaricide Modes of Action and their Role in Resistance and its Management).

BRASIL, 2002a. **DECRETO Nº 4.074, DE 4 DE JANEIRO DE 2002**. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/decreto/2002/d4074.htm . Acesso em: 23 jan. 2023.

BRASIL, 2002b. **RESOLUÇÃO-RDC Nº 347, DE 16 DE DEZEMBRO DE 2002** Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2002/rdc0347_16_12_2002.html. Acesso em: 23 jan. 2023.

BRASIL, IBAMA, 2017. Disponível em: <http://ibama.gov.br/avaliacao-e-destinacao/quimicos-e-biologicos/registro-especial-temporario-de-agrotoxicos-e-afins-ret/182-quimicos-e-biologicos/agrotoxicos/1156-ppa>. Acesso em: 23 jan. 2023.

BRASIL. AGROTÓXICO- INCA, 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/inca/pt-br/assuntos/causas-e-prevencao-do-cancer/exposicao-no-trabalho-e-no-ambiente/agrotoxico#:~:text=Agrot%C3%B3xicos%20s%C3%A3o%20produtos%20qu%C3%ADmicos%20sint%C3%A9ticos,2002%3B%20INCA%2C%202021>). Acesso em: 23 jan. 2023

BRASIL. Imidacloprid 350 SC: Registrado no Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA sob nº 10409, 2021. Disponível em: https://www.adapar.pr.gov.br/sites/adapar/arquivos_restritos/files/documento/2022-03/imidacloprid_350_sc.pdf. Acesso em: 23 jan. 2023.

BRASIL. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC Nº 294, DE 29 DE JULHO DE 2019 - ANVISA, 2019. Disponível em: https://bvs.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2019/rdc0294_29_07_2019.pdf. Acesso em: 23 jan. 2023.

BRIENZO, M., *et al.* Influence of pretreatment severity on structural changes, lignin content and enzymatic hydrolysis of sugarcane bagasse samples. **Renewable Energy**, v. 104, p. 271–280, 2017.

CHEN, D., *et al.* Insight into biomass pyrolysis mechanism based on cellulose, hemicellulose, and lignin: Evolution of volatiles and kinetics, elucidation of reaction pathways, and characterization of gas, biochar and bio-oil. **Combustion and Flame**, v. 242, p. 112142, 2022.

CHEN, Yuanchen; YU, Wenfei; ZHANG, Li; *et al.* First evidence of neonicotinoid insecticides in human bile and associated hepatotoxicity risk. **Journal of Hazardous Materials**, v. 446, p. 130715, 2023.

CHEN, Wei-Hsin; KUO, Po-Chih. Torrefaction and co-torrefaction characterization of hemicellulose, cellulose and lignin as well as torrefaction of some basic constituents in biomass. **Energy**, v. 36, n. 2, p. 803–811, 2011.

CHEN, Wei-Hsin, *et al.* Torrefaction, pyrolysis and two-stage thermodegradation of hemicellulose, cellulose and lignin. **Fuel**, v. 258, p. 116168, 2019.

COBAS, M., *et al.* Chestnut shells to mitigate pesticide contamination. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 61, p. 166–173, 2016.

COSTA, W. D., *et al.* Removal of copper(II) ions and lead(II) from aqueous solutions using seeds of *Azadirachta indica* A. Juss as bioadsorbent. **Environmental Research**, v. 183, p. 109213, 2020.

CREMASCO, M. A. Operações unitárias em sistemas particulados e fluidomecânicos. 2 ed. São Paulo: Blucher, 2014. 423 p.

CUSIOLI, L. F. et al. Modified Moringa oleifera Lam. Seed husks as low-cost biosorbent for atrazine removal, *Environmental Technology*, 42:7, 1092-1103, 2019.

DE SMEDT, C., *et al.* Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. **Adsorption Science & Technology**, v. 33, n. 5, p. 457–485, 2015.

EL-NAHHAL, I.; EL-NAHHAL, Y., Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options. **Journal of Environmental Management**, v. 299, p. 113611, 2021.

EWERE, E. E., *et al.*, Uptake, depuration and sublethal effects of the neonicotinoid, imidacloprid, exposure in Sydney rock oysters. **Chemosphere**, v. 230, p. 1–13, 2019.

FAO (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS). Pest and Pesticide Management, 2023. Disponível em: <https://www.fao.org/pest-and-pesticide-management/about/understanding-the-context/en/>. Acesso em: 23 jan. 2023.

FERREIRA, K. C., CARACTERIZAÇÃO INTEGRAL DE FRUTOS TAMARINDO (*Tamarindus indica* L.) DO CERRADO DE GOIÁS, BRASIL E APLICAÇÃO EM PRODUTOS DRAGEADOS. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Escola de Agronomia da Universidade Federal de Goiás Goiânia, 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, 2010.

GILES, Charles H; SMITH, David; HUITSON, Alan. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n. 3, p. 755–765, 1974.

GONSALVES, A. de A. *et al.*, Tamarindus Shell: Characterization and Adsorption Studies of Methylene Blue and Chromium (VI) Using Finite Batch Technique. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, 2014.

HAN, W.; TIAN, Y.; SHEN, X., Human exposure to neonicotinoid insecticides and the evaluation of their potential toxicity: An overview. **Chemosphere**, v. 192, p. 59–65, 2018.

HENDRIKS, A. T. W. M.; ZEEMAN, G., Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.

HLADIK, M. L., *et al.*, First national-scale reconnaissance of neonicotinoid insecticides in streams across the USA. **Environmental Chemistry**, v. 13, n. 1, p. 12–20, 2015.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332–340, 1998.

HOWE, J. K.; *et al.*, **Princípios de Tratamento de Água**, tradução Noveritis do Brasil; revisão técnica Elvis Carissimi: Cengage, São Paulo, 2016.

IHARA, M.; MATSUDA, K., Neonicotinoids: molecular mechanisms of action, insights into resistance and impact on pollinators. **Current Opinion in Insect Science**, v. 30, p. 86–92, 2018. (Neuroscience * Insect bio-inspired micro and nanotechnologies).

IRAC. Modo de Ação de Inseticidas e Acaricidas, 2023. Disponível em: <https://www.irc-br.org/modo-de-acao>. Acesso em: 24 jan. 2023.

KAPOOR, U.; SRIVASTAVA, M. K.; SRIVASTAVA, L. P., Toxicological impact of technical imidacloprid on ovarian morphology, hormones and antioxidant enzymes in female rats. **Food and Chemical Toxicology**, v. 49, n. 12, p. 3086–3089, 2011.

KAUR, M., *et al.*, Diamidoximated cellulosic bioadsorbents from hemp stalks for elimination of uranium (VI) and textile waste in aqueous systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 417, p. 126060, 2021.

KLARICH, K. L., *et al.*, Occurrence of Neonicotinoid Insecticides in Finished Drinking Water and Fate during Drinking Water Treatment. **Environmental Science & Technology Letters**, v. 4, n. 5, p. 168–173, 2017.

KLINGELHÖFER, D., *et al.*, Neonicotinoids: A critical assessment of the global research landscape of the most extensively used insecticide. **Environmental Research**, v. 213, p. 113727, 2022.

KUPRIANOV, V. I.; ARROMDEE, P., Combustion of peanut and tamarind shells in a conical fluidized-bed combustor: A comparative study. **Bioresource Technology**, v. 140, p. 199–210, 2013.

LCHAT, Laurence; GLAUSER, Gaétan. Development and Validation of an Ultra-Sensitive UHPLC–MS/MS Method for Neonicotinoid Analysis in Milk. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 2018.

LAGERGREN, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. **Handlingar**, v. 24, p. 1-39, 1898.

LEWIS, C.S. Crônicas de Nárnia: O LEÃO, A FEITICEIRA E O GUARDA-ROUPA. Vol. II. Tradução: Paulo Mendes Campos Martins Fontes. São Paulo, 2002.

LIANG, Sha; GUO, Xueyi; FENG, Ningchuan; *et al.* Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu²⁺ from aqueous solutions by Mg²⁺/K⁺ type orange peel adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, n. 1–3, p. 756–762, 2010.

LIU, Y., Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 54, n. 7, p. 1981–1985, 2009.

LONARE, M., *et al.* Evaluation of imidacloprid-induced neurotoxicity in male rats: A protective effect of curcumin. **Neurochemistry International**, v. 78, p. 122–129, 2014.

LÓPEZ-GONZÁLEZ, H., *et al.* Removal of Co by carbonaceous material obtained through solution combustion of tamarind shell. **International Journal of Phytoremediation**, v. 19, n. 12, p. 1126–1133, 2017.

LU, C. *et al.*, Neonicotinoid insecticides in the drinking water system – Fate, transportation, and their contributions to the overall dietary risks. **Environmental Pollution**, v. 258, p. 113722, 2020.

MAJD, M. M., *et al.* Adsorption isotherm models: A comprehensive and systematic review (2010–2020). *Science of The Total Environment*. Vol. 812, 15 March 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>

MANDAL, A.; SINGH, N., Kinetic and isotherm error optimization studies for adsorption of atrazine and imidacloprid on bark of *Eucalyptus tereticornis* L. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**. VOL. 0, NO. 0, 1–12, 2015.

MANDAL, A.; SINGH, N.; PURAKAYASTHA, T. J., Characterization of pesticide sorption behaviour of slow pyrolysis biochars as low cost adsorbent for atrazine and imidacloprid removal. **Science of The Total Environment**, v. 577, p. 376–385, 2017.

MANSINGH, B. B., *et al.*, Sustainable development in utilization of *Tamarindus indica* L. and its by-products in industries: A review. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100207, 2021.

MORAIS, S. A. L.; NASCIMENTO, E. A.; MELO, D. C., Análise da madeira de *Pinus oocarpa* parte I– estudo dos constituintes macromoleculares e extrativos voláteis. *R. Árvore*, Viçosa-MG, Vol. 29, n.3, p.461-470, 2005.

MOTAGHI, Hamed; ARABKHANI, Payam; PARVINIA, Mohammad; *et al.* Simultaneous adsorption of cobalt ions, azo dye, and imidacloprid pesticide on the magnetic chitosan/activated carbon@UiO-66 bio-nanocomposite: Optimization,

mechanisms, regeneration, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 284, p. 120258, 2022.

MOVASAGHI, Z., *et al.*, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, n. 2, p. 134–179, 2008.

NASCIMENTO, R. F. *et al.*, Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Editora: Imprensa Universitária, 2014.

NAGARAJAN, Durgadevi; VARADA, Olappamanna Mana; VENKATANARASIMHAN, Swarnalatha. Carbon dots coated on amine functionalized cellulose sponge for the adsorption of the toxic herbicide atrazine. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 790–799, 2021. (First International Conference on Frontiers in Chemical Sciences).

NERIS, J. B., *et al.* Evaluation of adsorption processes of metal ions in multi-element aqueous systems by lignocellulosic adsorbents applying different isotherms: A critical review. **Chemical Engineering Journal**, v. 357, p. 404–420, 2019.

PAIVA G. M., *et al.*, INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA, tradução da 4ª edição Americana, CENGAGE Learning, São Paulo, 2010.

PAL, D.; MUKHERJEE, S., Chapter 14 - Tamarind (*Tamarindus indica*) Seeds in Health and Nutrition. *In*: PREEDY, Victor R.; WATSON, Ronald Ross (Orgs.). **Nuts and Seeds in Health and Disease Prevention (Second Edition)**. [s.l.]: Academic Press, 2020, p. 171–182.

PELLENZ, L., *et al.* A comprehensive guide for characterization of adsorbent materials. **Separation and Purification Technology**, v. 305, p. 122435, 2023.

PENG, Y.; WU, S., The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 134–139, 2010.

PENG, Yunyun; WU, Shubin. The structural and thermal characteristics of wheat straw hemicellulose. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 88, n. 2, p. 134–139, 2010.

PUBCHEM, 2022. Disponível em: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/hsdb/7373#section=Environmental-Fate-%26-Exposure>. Acesso em: 15 dez. 2022.

QUEIROZ, J. M. O., PROPAGAÇÃO DO TAMARINDEIRO (*Tamarindus indica* L.), Programa de Pós-Graduação em Ciências Agrárias. Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Cruz das Almas, BA, 2010.

QUINTÁS, Guillermo; ARMENTA, Sergio; GARRIGUES, Salvador; *et al.* Fourier transform infrared determination of imidacloprid in pesticide formulations. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 15, p. 307–312, 2004.

REZENDE-TEIXEIRA, P., *et al.* What can we learn from commercial insecticides? Efficacy, toxicity, environmental impacts, and future developments. **Environmental Pollution**, v. 300, p. 118983, 2022.

RUTHVEN, D.M, Principles of Adsorption and Adsorption Process, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.

SCHEUFELE, F. **Estudo da remoção do corante reativo azul 5g utilizando bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente**. 2014. Tese (Programa de Pós-graduação em Engenharia Química)- Departamento de Engenharia Química, UEM, Maringá.

SCHMAL, M. Cinética e reatores: Aplicação na engenharia química. 1. ed. Rio de Janeiro: **Synergia**, 2010.

SHRESTHA, R., *et al.* Technological trends in heavy metals removal from industrial wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 4, p. 105688, 2021.

SILVA, R., *et al.*, Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos, *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 3, 661-671, 2009.

SING, K. S. W., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SIVASANKAR, V., *et al.*, Tamarind (*Tamarindus indica*) fruit shell carbon: A calcium-rich promising adsorbent for fluoride removal from groundwater. **Journal of Hazardous Materials**, v. 225–226, p. 164–172, 2012.

SRIKHAOW, Assadawoot; CHAENGSAWANG, Wasitthi; KIATSIRIROAT, Tanongkiat; *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.

SU, Y., *et al.* Sublethal effects of imidacloprid and clothianidin on the biological traits of predatory lacewing *Chrysopa pallens* (Rambur) (Neuroptera: Chrysopidae). **Crop Protection**, v. 163, p. 106117, 2023.

THOMMES, M., *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

TOMIZAWA, M.; CASIDA, J. E. Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 45, p. 247–268, 2005.

TRAJANO, H. L.; WYMAN, C. E. Fundamentals of Biomass Pretreatment at Low pH. *In: Aqueous Pretreatment of Plant Biomass for Biological and Chemical Conversion to Fuels and Chemicals*. [s.l.]: John Wiley & Sons, Ltd, 2013, p. 103–128.

VALENCIA, C. A. V. Aplicação da Adsorção em Carvão Ativado e o outros Materiais Carbonosos no Tratamento de água Contaminadas por Pesticidas de Uso Agrícola. 2007. Dissertação (Mestrado), Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

VARALA, S. *et al.* New biosorbent based on deoiled karanja seed cake in biosorption studies of Zr(IV): Optimization using Box–Behnken method in response surface methodology with desirability approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 786–800, 2016.

VERMA, A.; CHAKRABORTY, S.; BASU, J. K. Adsorption study of hexavalent chromium using tamarind hull-based adsorbents. **Separation and Purification Technology**, v. 50, n. 3, p. 336–341, 2006.

VOLLI, Vikranth; GOLLAKOTA, Anjani Ravi Kiran; SHU, Chi-Min. Comparative studies on thermochemical behavior and kinetics of lignocellulosic biomass residues using TG-FTIR and Py-GC/MS. **Science of The Total Environment**, v. 792, p. 148392, 2021.

VRYZAS, Zisis. Pesticide fate in soil-sediment-water environment in relation to contamination preventing actions. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 4, p. 5–9, 2018. (Pesticides in agriculture: environmental and health risks).

WEBER, W. J.; SMITH, E. H. Activated Carbon Adsorption: The State of the Art. *In: PAWLOWSKI, L.; ALAERTS, G.; LACY, W. J. (Orgs.). Studies in Environmental Science*. [s.l.]: Elsevier, 1986, v. 29, p. 455–492. (Chemistry for Protection of the Environment 1985).

WOOD, Thomas James; GOULSON, Dave. The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 24, n. 21, p. 17285–17325, 2017.

YAASHIKAA, P. R. *et al.* A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. **Biotechnology Reports**, v. 28, p. e00570, 2020.

YANG, H. *et al.* Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781–1788, 2007.

YI, X. *et al.* Occurrence and distribution of neonicotinoid insecticides in surface water and sediment of the Guangzhou section of the Pearl River, South China. **Environmental Pollution**, v. 251, p. 892–900, 2019.

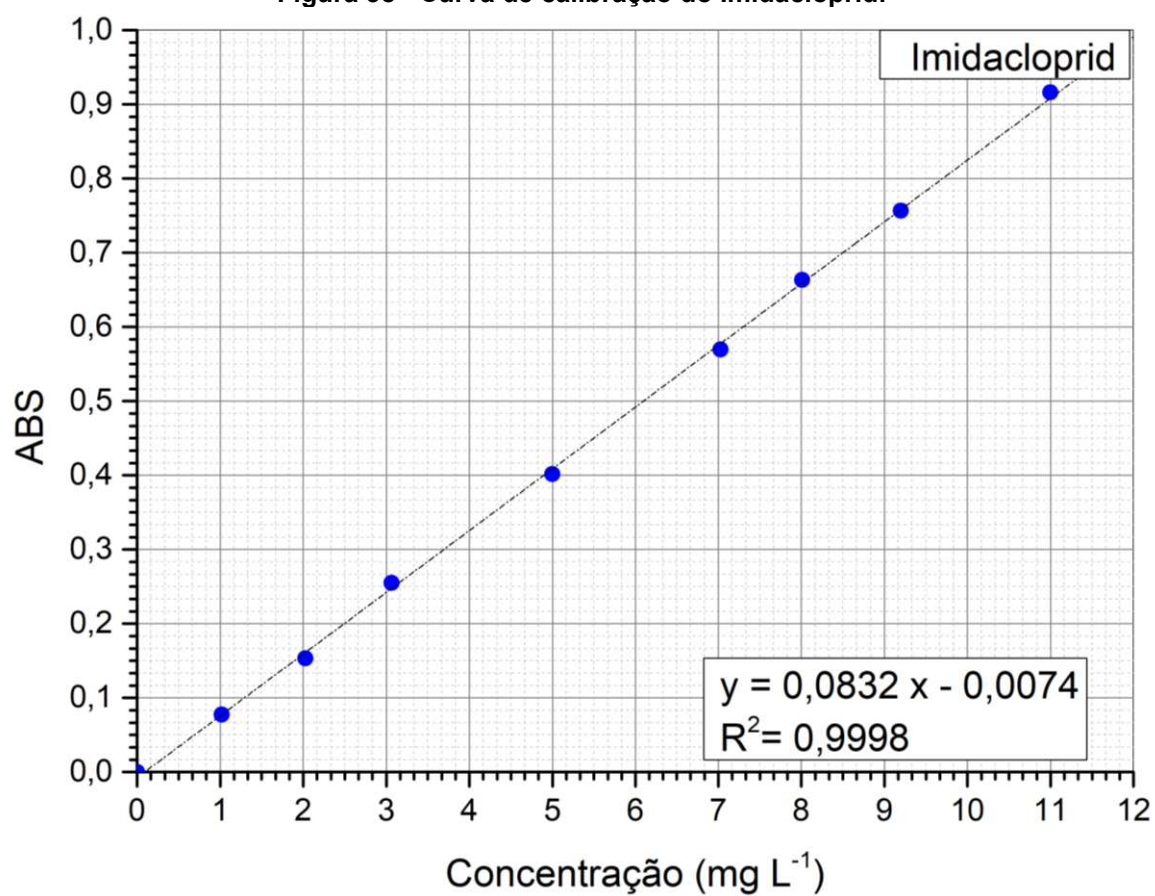
ZHAO, C.; JIANG, E.; CHEN, A., Volatile production from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of the Energy Institute**, v. 90, n. 6, p. 902–913, 2017.

ZHENG, W.; LIU, W., Kinetics and mechanism of the hydrolysis of imidacloprid. **Pesticide Science**, v. 55, n. 4, p. 482–485, 1999.

ZHOU, Y. *et al.* Development of a fast and sensitive method for measuring multiple neonicotinoid insecticide residues in soil and the application in parks and residential areas. **Analytica Chimica Acta**, v. 1016, p. 19–28, 2018.

APÊNCIE A- CURVA DE CALIBRAÇÃO

Figura 38 - Curva de calibração do Imidacloprid.



Fonte: Autoria própria (2023)

ANEXO A- CLASSIFICAÇÃO DOS INSETICIDAS

Quadro 5 - Classificação dos inseticidas.

MODO DE AÇÃO	GRUPO QUÍMICO
Inibidores de acetilcolinesterase	<ul style="list-style-type: none"> • Carbamatos; • Organofosforados.
Bloqueadores de canais de cloro mediados pelo GABA	<ul style="list-style-type: none"> • Ciclodienos; • Fenilpirazois (Fiproles).
Moduladores de canais de sódio	<ul style="list-style-type: none"> • Piretroides, Piretrinas; • DDT, Metoxicloro.
Moduladores competitivos de receptores nicotínicos de acetilcolina	<ul style="list-style-type: none"> • Neonicotinóides; • Nicotina; • Sulfoxaminas; • Butenolides; • Mesoionicos;
Moduladores alostéricos de receptores nicotínicos de acetilcolina	<ul style="list-style-type: none"> • Spinosinas;
Moduladores alostéricos de canais de cloro mediados pelo glutamato	<ul style="list-style-type: none"> • Avermectinas, Mibemicinas.
Mímicos do hormônio juvenil	<ul style="list-style-type: none"> • Análogos do hormônio juvenil; • Fenoxicarbe; • Piriproxifem.
Miscelânea: Inibidores não-específicos (múltiplos sítios)	<ul style="list-style-type: none"> • Alifático halogenado; • Cloropicrina; • Fluoretos; • Boratos; • Tártaro emético; • Geradores de metil isotiocianato.
Moduladores de canais TRPV de órgãos cordonotais	<ul style="list-style-type: none"> • Derivados de piridina de azometina; • Pyropenes.
Inibidores de crescimento de ácaros	<ul style="list-style-type: none"> • Clofentezina, Diflovidazin, Hexitiazoxi; • Etoxazol.

Quadro 6- Classificação dos inseticidas.

(Continua)

Disruptores microbianos da membrana do mesêntero	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Bacillus thuringiensis</i> e proteínas inseticidas produzidas; • <i>Bacillus sphaericus</i>.
Inibidores de ATP sintetase mitocondrial	<ul style="list-style-type: none"> • Diafentiurom; • Organoestânicos; • Propargito; • Tetradifona.
Desacopladores da fosforilação oxidativa via interrupção do gradiente de próton	<ul style="list-style-type: none"> • Clorfenapir, DNOC, Sulfluramida.
Bloqueadores de canais dos receptores nicotínicos da acetilcolina	<ul style="list-style-type: none"> • Análogos de nereistoxina.
Inibidores da biossíntese de quitina, tipo 0, Lepidoptera	<ul style="list-style-type: none"> • Benzoilureias.
Inibidores da biossíntese de quitina, tipo 1, Hemiptera	<ul style="list-style-type: none"> • Buprofezina.
Disruptores da ecdise, Diptera	<ul style="list-style-type: none"> • Ciromazina.
Agonistas de receptores de ecdisteroides	<ul style="list-style-type: none"> • Diacilhidrazinas.
Agonistas de receptores de octopamina	<ul style="list-style-type: none"> • Amitraz.
Inibidores do Complexo III da cadeia de transporte de elétrons na mitocôndria	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrametilnona; • Acequinocil; • Fluacripirim; • Bifenazato.
Inibidores do Complexo I da cadeia de transporte de elétrons na mitocôndria	<ul style="list-style-type: none"> • Acaricidas e Inseticidas METI; • Rotenona.
Bloqueadores de canais de sódio dependentes da voltagem	<ul style="list-style-type: none"> • Oxadiazinas; • Semicarbazonas.
Inibidores da acetil CoA carboxilase	<ul style="list-style-type: none"> • Derivados de ácido tetrônico e tetrâmico.

Quadro 6- Classificação dos inseticidas.

(Continua)

Inibidores do Complexo IV da cadeia de transporte de elétrons na mitocôndria	<ul style="list-style-type: none"> • Fosforetos; • Cianetos.
Inibidores do Complexo II da cadeia de transporte de elétrons na mitocôndria	<ul style="list-style-type: none"> • Derivados de betacetonitrila; • Carboxanilidas.
Moduladores de receptores de rianodina	<ul style="list-style-type: none"> • Diamidas.
Moduladores de órgãos cordonotais-alvo de ação indefinido	<ul style="list-style-type: none"> • Flonicamida.
Moduladores alostéricos de canais de cloro mediados pelo GABA	<ul style="list-style-type: none"> • Metadiazinas, Isoxazolinóis.
Disruptores virais da membrana peritrófica do intestino médio	<ul style="list-style-type: none"> • Nucleopolyhedroviruses (NPVs); • Granuloviruses (GVs).
Compostos com modo de ação desconhecidos ou incerto	<ul style="list-style-type: none"> • Azadiractina; • Benzoximato; • Bifenazato; • Bromopropilato; • Dicofol; • GS-omiga/kappa HXTXHv1a peptide; • Calda sulfocálcica; • Pyridalyl; • Quinometionato.

Fonte: Adaptado de IRAC (2023)