

ADSORÇÃO DA IMIDACLOPRIDA UTILIZANDO CELULOSE COM DIFERENTES PROPORÇÕES DE MAGNETITA INCORPORADA

Rafael Tronco¹; Franciane Batista Nunes², Theodoro da Rosa Salles³, Eduardo Koester⁴, Miguel Pereira de Oliveira⁵, Sergio Roberto Mortari⁶, Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁷

RESUMO

A água é um fator intrínseco para a proliferação da vida no nosso planeta, ela é de suma importância tanto para a sociedade quanto para o meio ambiente. A ampla utilização de agrotóxicos como a imidaclopramida (AMD) na agricultura, nos últimos anos, é um dos fatores que colaboram para o aumento da contaminação dos corpos d'água. Uma alternativa à remoção de AMD pode ser o emprego da adsorção, utilizando adsorventes com propriedades magnéticas, como a nanocelulose (NC) funcionalizada com magnetita (NC-Fe₃O₄). Estes nanocompósitos atraem grande interesse na pesquisa científica, pois possuem excelentes características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade. Tendo em vista as excelentes propriedades dos adsorventes mencionados e a elevada toxicidade deste pesticida, este trabalho tem como objetivo propor adsorção de AMD utilizando nanocelulose magnética com diferentes concentrações de magnetita incorporada.

Palavras-chave: Defensivos agrícolas; Biopolímero; Nanopartículas magnéticas.

Eixo Temático: Tecnologia, Inovação e desenvolvimento Sustentável (TIDS).

1. INTRODUÇÃO

A água é um recurso intrínseco para a sobrevivência dos seres vivos, além de ser de extrema importância para o meio ambiente. Entretanto, devido ao alto crescimento socioeconômico, o microambiente aquático vem sofrendo grandes alterações nas suas características físicas, químicas e biológicas (SILVA

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

SOBRINHO *et al.* 2022).

A ampla utilização de agrotóxicos na agricultura nos últimos anos é um dos fatores que colabora para o aumento da contaminação dos corpos d'água.

A utilização incorreta e abusiva, destes poluentes, traz grandes efeitos negativos ao meio ambiente, principalmente para a fauna aquática e para a saúde humana e animal. A contaminação proveniente da utilização destas substâncias ocorre principalmente pelo descarte incorreto uma vez que na maioria dos casos eles são despejados em rios, sem o devido tratamento (DI MARCANTONIO *et al.*, 2021).

Para a remoção de contaminantes existentes em águas residuárias há diversas técnicas, dentre elas está a adsorção a qual apresenta elevada eficiência, fácil operação e pode ser considerada um processo verde (BRUCKMANN *et al.*, 2021).

A imidacloprida é um inseticida neonicotinóide amplamente utilizado, este atua como um agonista da acetilcolina não sendo degradado pela acetilcolinesterase, o que causa hiperexcitabilidade e morte do inseto (DA SILVA *et al.*, 2016)

Os polímeros têm atraído grande interesse na pesquisa científica, pois possuem excelentes características como biodegradabilidade, biocompatibilidade e baixa toxicidade (BRUCKMANN *et al.*, 2020). Dentre os materiais de origem natural, a celulose é o biopolímero mais abundante na terra, esta pode ser extraída de plantas e sintetizada por alguns tipos de bactérias (DA ROSA SALLES *et al.*, 2022). A nanocelulose é um derivado da celulose, que possui características como uma elevada área superficial, alta resistência além da presença de grupos funcionais que permitem a sua complexação com outras nanopartículas, como a magnetita (BRUCKMANN *et al.*, 2020).

Nanopartículas superparamagnéticas, como a magnetita (Fe_3O_4), respondem de forma rápida e intensa a um campo magnético externo (SALLES *et al.*, 2022). A utilização de nanoadsorventes magnéticos permite que as etapas de filtração e centrifugação sejam evitadas, além de permitir o reuso do adsorvente em

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

diversos ciclos de adsorção-dessorção (RHODEN *et al.*, 2021)

Tendo em vista as excelentes propriedades dos adsorventes mencionados e a elevada toxicidade deste pesticida, este trabalho tem como objetivo propor adsorção de AMD utilizando nanocelulose magnética com diferentes concentrações de magnetita incorporada.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Contaminação aquática

No solo, acontecem diversas reações complexas que permitem a decomposição ou inibição de substâncias potencialmente prejudiciais ao meio ambiente, assim, sendo utilizado muitas vezes como meio de descarte de materiais poluentes (STEFFEN *et al.*, 2011).

O solo tem capacidade de absorver grande parte destes contaminantes sem sofrer grandes mutações, entretanto com o passar do tempo, essas mudanças são quase irreversíveis e os danos causados ao meio ambiente são difíceis de recuperar (STEFFEN *et al.*, 2011)

Um ambiente é considerado contaminado quando as concentrações de um certo composto naquele ambiente superam as concentrações naturais da região.

Enquanto um determinado ambiente é considerado poluído, quando nele é encontrado concentrações de um determinado elemento que comprometem a vida naquele ecossistema (STEFFEN *et al.* 2011).

A água potável, vem sendo pauta de discussões de diversos cientistas todo o mundo. Estima-se que em 2050 aproximadamente 40% da população mundial não terá mais acesso a água (Unesco, 2020). Um dos grandes fatores que contribuem para a contaminação da água, são os agrotóxicos. Segundo Bombardi (2017), o Brasil possui 504 agrotóxicos de uso autorizado.

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

2.2 Nanocelulose

Sendo uma fibra natural, a nanocelulose é composta basicamente de celulose, hemicelulose e lignina. Esse polímero é utilizado no reforço e substituição de materiais não renováveis. Para a obtenção de nanocelulose são necessárias etapas para romper a cadeia, removendo outros componentes presentes nas fibras, são elas: mercerização, branqueamento e hidrólise ácida (PEREIRA *et al.*, 2022)

Feita de biomassa lenhosa e outras fontes de baixo custo (como bambu, grama e resíduos florestais e agrícolas) a nanocelulose é a menor e mais resistente unidade de biomassa. Ela pode ser utilizada em folhas e outras estruturas, incluindo filmes transparentes e, incorporado em uma variedade de materiais com altas aplicações industriais, biomédicas e para adsorção de contaminantes (SANTIAGO *et al.*, 2022; SALLES *et al.*, 2022).

2.3 Nanopartículas magnéticas

Estudos relacionados á nanopartículas com comportamento magnético (magnetic nanoparticles – MNPs) já eram evidenciados em 1930 por Frenkel e Doefman, com a hipótese de que MNPs apresentavam um único domínio magnético abaixo do diâmetro crítico. Ao atingirem essas dimensões, abaixo de 20 nm, os elétrons são alinhados paralelamente ao eixo mais longo, formando uma espécie de ímã permanente com propriedades superparamagnéticas (BEDANTA *et al.*, 2013).

A literatura descreve diversos métodos para a obtenção das nanopartículas magnéticas tais como, microemulsão, decomposição termal, co-precipitação etc. (MAJIDI *et al.*, 2016). A síntese de nanopartículas de óxido de ferro (Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) utilizando a co-precipitação é a metodologia mais empregada, pois trata-se de um processo relativamente simples e que permite o controle do tamanho da partícula. A técnica envolve apenas a mistura de sais ferrosos e férricos em meio aquoso com adição de uma base sob atmosfera inerte, sem necessidade de elevadas condições energéticas (BRUCKMANN *et al.*, 2020).

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

As MNPs em especial com comportamento superparamagnético, mostram-se promissoras na área farmacêutica, considerando sua alta biocompatibilidade e biodegradabilidade (WANG *et al.*, 2020). Além disso, sua rápida e forte responsividade frente a um campo magnético, permite que estas possam ser direcionadas a um órgão/ tecido alvo no organismo vivo (IQBAL *et al.*, 2017).

2.4 ADSORÇÃO

A adsorção é um fenômeno de superfície decorrente da interação entre íons, átomos e moléculas (adsorbato) com a superfície do adsorvente (TRAN *et al.*, 2017). Diversos parâmetros podem afetar a cinética e o equilíbrio do processo adsorptivo, como a área superficial porosidade do adsorvente, a temperatura, pH da solução e o tempo de contato adsorvente/adsorbato (ALFREDO, 2013). Além disso, a concentração inicial do adsorbato, dosagem do adsorvente e a influência iônica, também influenciam a adsorção.

A adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza das interações adsorbato/adsorvente predominantes no mecanismo de adsorção, podendo ser elas de origem química (quimissorção) ou de origem física (fisissorção) (WANG.; GUO., 2020).

As interações físicas oriundas de ligações características de interações de forças de Van der Waals, gera uma interação fraca entre adsorbato e adsorvente (BRUCKMANN.; FERNANDES.; RHODEN., 2021). Em paralelo a isso, as interações químicas presentes no mecanismo de quimissorção são consideradas fortes e são constituídas pela troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas adsorbato e adsorvente (NUNES *et al.* 2022). As ligações químicas entre o adsorbato e a superfície do adsorvente podem ser do tipo $n-\pi$, $\text{cátion}-\pi$, interações de hidrogênio, empilhamento das ligações π e interações de Yoshida (BRUCKMANN *et al.* 2022).

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

3. METODOLOGIA

3.1 Obtenção da nanocelulose magnética com diferentes proporções de magnetita incorporada:

A magnetização da nanocelulose será realizada conforme descrito por Rhoden *et al.* (2021). Para estas reações a um balão de fundo redondo de 250 mL, contendo 100 mL de água ultrapura previamente desoxigenada será adicionada 100 mg de nanocelulose (Delaware®) e 100 mg de cloreto de ferro II para o NC-Fe₃O₄ 1:1, 500mg de cloreto de ferro II para o NC-Fe₃O₄ 1:5 e 1000 mg de cloreto de ferro II para o NC-Fe₃O₄ 1:10 (Sigma-Aldrich®). Em seguida serão adicionados hidróxido de amônio (Synth®) até atingir pH oxidante (pH≈9,0). Após, a mistura será submetida a radiação ultrassônica (Elma®, potência de 150W) e aquecimento a 80 °C, intercalando as etapas, durante 60 minutos. Sequencialmente, a solução será vertida para um béquer, e, com o auxílio de um ímã, o sólido será lavado consecutivamente com metanol e acetona. Posteriormente, o material será seco em estufa a 50 °C para total evaporação dos solventes.

3.2 Procedimentos da adsorção:

A solução de imidacloprida será obtida através de sua solubilização em solvente adequado, os experimentos serão realizados em pH natural e temperatura ambiente.

Durante o experimento amostras de 2 mL serão coletadas em tempos pré-determinados (0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180 min), após este período a quantificação do fármaco e sua remoção serão determinados por espectrofotometria uv-visível. A celulose não magnética será filtrada em uma membrana de 0,22 µm e sequencialmente centrifugada a 1000 rpm. Em relação a NC-Fe₃O₄ não será necessária a etapa de filtração pois por meio da aproximação de um campo magnético externo será possível separar o adsorvente/adsorbato da solução (RHODEN *et al.*, 2021)

A cinética, isotermas e a capacidade máxima de adsorção serão

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

determinadas utilizando-se NC e NC-Fe₃O₄ em diferentes proporções de magnetita incorporada, nas condições experimentais: solução de CIT contendo (50 mg L⁻¹) em um volume de (100 mL), em temperatura ambiente em pH natural.

O efeito do pH da solução e da força iônica, avaliando a taxa de remoção e a capacidade de adsorção, serão investigados utilizando os seguintes parâmetros: 0,5 gL⁻¹ de adsorvente, 50 mg L⁻¹ de adsorbato, temperatura de 293,25 K, com variação do pH da solução de 2-12 utilizando HCl 0,1 mol L⁻¹ e NaOH 0,1 mol L⁻¹. Para força iônica será utilizado diferentes concentrações de NaCl, de 0,05 mol L⁻¹ até 1 mol L⁻¹.

O reuso do adsorvente magnético será investigado empregando ciclos de dessorção/adsorção. Os experimentos de adsorção serão avaliados utilizando diferentes condições (HCl 0,25 mol·L⁻¹, NaOH 0,25 mol·L⁻¹ ou Etanol 95%). O complexo adsorvente/adsorbato será transferido para um béquer contendo 100 mL do agente de dessorção. A solução será agitada por 60 minutos a 90 rpm com temperatura de 303 ± 1,00 K, sequencialmente o material será purificado com auxílio de um campo magnético externo

4. CONCLUSÃO

Este trabalho será realizado com a premissa de buscar a melhor condição para a remoção da imidacloprina dos meios aquáticos, usando diferentes concentrações de magnetita incorporada à nanocelulose.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LaMMaN, CNPq, FAPERGS, PPGNano e a Universidade Franciscana pelo apoio.

6. REFERÊNCIAS

ALFREDO, A. P. C., Adsorção de azul de metileno em casca de batata utilizando sistema em batelada e coluna de leito fixo. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2013.

BEDANTA, S. *et al.* Magnetic nanoparticles: a subject for both fundamental

7

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

research and applications. **Journal of nanomaterials**, v., 2013.

BRUCKMANN, F. S.; FERNANDES, L. S.; RHODEN, C. R. B. Nanocompósitos magnéticos na remoção de compostos orgânicos aromáticos. **Meio Ambiente e Sustentabilidade, Pesquisa, Reflexões e Diálogos Emergentes: Ampilla**, v.1, p. 371-391, 2021.

BRUCKMANN, F. S. *et al.* Influence of magnetite incorporation into chitosan on the adsorption of the methotrexate and in vitro cytotoxicity. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-22, 2022.

DA ROSA SALLES, T. *et al.* Magnetic nanocrystalline cellulose: azithromycin adsorption and in vitro biological activity against melanoma cells. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 7, p. 2695-2713, 2022.

DA SILVA, M. B. *et al.* Efeitos do imidacloprido sobre o comportamento das abelhas *Scaptotrigona postica* Latreille, 1807 (Hymenoptera, Apidae). **Revista Ciência, Tecnologia & Ambiente**, v. 3, n. 1, p. 21-28, 2016.

DI MARCANTONIO, C., *et al.* Evaluation of removal of illicit drugs, pharmaceuticals and caffeine in a wastewater reclamation plant and related health risk for non-potable applications. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 152, p. 391-403, 2021.

IQBAL, A. *et al.* Recent advances in iron nanoparticles: preparation, properties, biological and environmental application. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 17, n. 7, p. 4386-4409, 2017.

MAJIDI, S. *et al.*, Current methods for synthesis of magnetic nanoparticles. **Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology**, v. 44, n. 2, p. 722-734, 2016.

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com

NUNES, F. B. *et al.* Study of phenobarbital removal from the aqueous solutions employing magnetite-functionalized chitosan. **Environmental Science and Pollution Research**, p. 1-14, 2022.

PEREIRA, Yago Fernando Cláudio. ESTUDO DE OBTENÇÃO DE NANOCELULOSE PARA APLICAÇÃO NO DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO EM BIOCÓMPÓSITOS. Orientador: Prof. Dr. Marcelo Telascrea 2021, 29f. TCC, (Graduação) curso de Engenharia Química- UNISAGRADO - Bauru - SP

RHODEN, C. R. B. *et al.* Study from the influence of magnetite onto removal of hydrochlorothiazide from aqueous solutions applying magnetic graphene oxide. **Journal of Water Process Engineering**, v. 43, p. 102262, 2021.

SANTIAGO, Natália Menegali *et al.* NANOCELULOSE: DO ENTENDIMENTO AS APLICAÇÕES. **ETIC-ENCONTRO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA-ISSN 21-76-8498**, v. 17, n. 17, 2021.

SILVA SOBRINHO, Otanildo Amaral da *et al.* Relação do uso de agrotóxico na agricultura na contaminação com produtos químicos na água. UFCG, 2022.

STEFFEN, G. P. K.; STEFFEN, R. B.; ANTONIOLLI, Z. I. Contaminação do solo e da água pelo uso de agrotóxicos. **Tecno-lógica**, v. 15, n. 1, p. 15-21, 2011.

TRAN, H. N. *et al.* Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

UNESCO, WWAP. **World water development report 2020** water and climate change 2020.

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com



WANG, J.; GUO, X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. **Chemosphere**, v. 258, p. 127279, 2020.

WANG, L. *et al.* Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: A review. *Nanoscale*, v. 12, n. 8, p. 4790-4815, 2020.

¹ Universidade Franciscana Laboratório de Materiais Magnéticos Nanoestruturados (LaMMaN) rafaeltronco123@gmail.com

² Universidade Franciscana (LaMMaN) batistanunesfranciane@gmail.com

³ Universidade Franciscana (LaMMaN) theodoro.rsalles@gmail.com

⁴ Universidade Franciscana (LaMMaN) eduardo.koester@ufn.edu.br

⁵ Universidade Franciscana (LaMMaN) migueloliveira5112003@gmail.com

⁶ Universidade Franciscana (LaMMaN) mortari@ufn.edu.br

⁷ Universidade Franciscana (LaMMaN) cristianorbr@gmail.com