

Leonardo Sielvis Domingos Pigosso

**PRODUÇÃO DE MATRIZES LIGNOCELULÓSICAS VIA
ACETILAÇÃO COM PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE
POLUENTES AMBIENTAIS**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-
Graduação em Química
(PPGQ) da Universidade
Federal da Grande
Dourados para a obtenção
do Grau de Mestre em
Química

Orientador: Prof. Dr.
Eduardo José de Arruda
Coorientadora: Prof.a
Dra. Claudia Andréa
Lima Cardoso

Dourados
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

P633p	<p>Pigozzo, Leonardo Sielvis Domingos. Produção de matrizes lignocelulósicas via acetilação com propriedades adsorptivas de poluentes ambientais : desenvolvimento de produtos remediadores via adsorção Pb II e Cd II. / Leonardo Sielvis Domingos Pigozzo. – Dourados, 2022.</p> <p>Orientador: Eduardo José de Arrua. Co-orientadora: Cláudia Andrea Lima Cardoso. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Grande Dourados.</p> <p>1. Acetato de lignocelulose. 2. Biomassa. 3. Remediação. 4. Metais pesados. 5. Defensivos organoclorados. I. Título.</p>
-------	--

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central – UFGD.

©Todos os direitos reservados. Permitido a publicação parcial desde que citada a fonte.

Termo de Aprovação

Após a apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: “**PRODUÇÃO DE MATRIZES LIGNOCELULÓSICAS VIA ACETILAÇÃO COM PROPRIEDADES ADSORTIVAS DE POLUENTES AMBIENTAIS**”, de autoria de **Leonardo Sielvis Domingos Pigosso**, apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Grande Dourados.



Prof. Dr. Eduardo José de Arruda (Orientador)
Presidente da Banca Examinadora (UFGD)



Prof^ª. Dr^ª. Rosângela Assis Jacques
Membra Examinadora (UFRGS)



Prof. Dr. Cláudio Teodoro de Carvalho
Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 05 de julho de 2022

Este trabalho é dedicado aos meus pais pelo apoio e à memória de minha colega de turma de graduação Vivian Akamine

AGRADECIMENTOS

À meus pais por terem sido fundamentais desde quando escolhi este propósito (carreira).

Agradeço ao professor Dr. Eduardo José de Arruda pelo aceite de orientação, pela motivação e apoio ao longo do desenvolvimento do projeto de pesquisa.

À professora Dr.a Claudia Andréa Lima Cardoso pelo aceite de co-orientação, pelas contribuições e estímulo nestes tempos incertos.

Ao grupo de pesquisa de Desenvolvimento de Tecnologias Ambientais e ao Dr. Cleidimar Cassol, Thaís Dias, Bárbara Lopo e ao professor Dr. Eduardo pelas sugestões, críticas e adequações na proposta e conteúdos que contribuíram desde a idealização, alterações e inovações dos projetos relacionados que se complementam.

À meus amigos, em especial, Talita Aparecida Vicente e Renan Schulter Matheus e Felipe Augusto da Silva Bauer que apoiaram todas as etapas e, os demais amigos que me motivaram à carreira, que não usual ou trivial no estado de Mato Grosso do Sul.

À CAPES pela concessão da bolsa que permitiu a realização desse projeto.

Ao PPGQ da UFGD pela oportunidade de realizar a

6
pós- graduação e por todo apoio.

RESUMO

A celulose é um polímero estrutural que confere rigidez às plantas, biodegradável, renovável e disponível. A celulose como uma matriz para remediação de poluentes tem sido empregada após as etapas de branqueamento, purificação e/ou modificações químicas. O processo de purificação/branqueamento encarece e dificulta o uso do produto. A partir dessa premissa realizou-se estudos para desenvolvimento de tecnologias simples e de baixo custo para o desenvolvimento de produto inovador para a sorção de metais pesados e/ou defensivos agrícolas em matrizes lignocelulósicas. O estudo buscou avaliar o impacto ambiental nas águas e solo da bacia hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I). O estudo foi realizado com mapeamento de pontos críticos, coletas de amostra e análises físico-químicas de água fluvial (AF) da B.H.I (Bacia Hidrográfica do rio Ivinhema) para avaliação do potencial poluente e análise de parâmetros para o (bio)design do produto e potencial aplicação. Nas amostras de AF e solo foram realizadas as determinações de metais por espectroscopia de absorção atômica (AA) e análise cromatográfica de organoclorados. De um total de 5 pontos de amostragem, distribuídos em 38.212 km², pode-se detectar ao menos 4 elementos com concentrações acima do nível de especificação expressos nas legislações ambientais na B.H.I e produtos organoclorados nas amostras coletadas. O design do produto considerou-se a síntese do acetato de celulose (AC) utilizando biomassa *in natura* de palha de milho (*Zea mays*), que foi parcialmente deslignificada com NaOH 0,5% a 80°C por 15 minutos sob agitação. Esta biomassa parcialmente deslignificada foi funcionalizada por acetilação com anidrido/ácido acético/H₂SO₄. O produto seco obtido após esta etapa foi o material utilizado na remediação dos poluentes em amostras de água para os metais Pb e Cd. A sorção é decorrente da interação desses poluentes no interior e superfície das partículas fibrosas. Pode-se considerar que há interação complementar entre o produto adsorvente e os processos de sorção do solo para a retenção dos íons metálicos e/ou moléculas de defensivos agrícolas, reduzindo a disponibilidade desses poluentes no ambiente húmido, e evitando assim a mobilidade dessas espécies no solo e água.

8

Palavras-chave: Acetato de celulose. Biomassa.
Remediação de metais pesados e organoclorados.

ABSTRACT

Cellulose is a structural polymer that gives plants rigidity, is biodegradable, renewable, and readily available. Cellulose as a matrix for pollutant remediation has been employed after bleaching steps, purification, and/or chemical modifications. The purification/bleaching process makes the product more expensive and difficult to use. Based on this premise, studies were conducted to develop simple and low-cost technologies for the development of an innovative product for the sorption of heavy metals and/or pesticides in lignocellulosic matrices. The study sought to evaluate the environmental impact on the waters and soil of the Ivinhema river basin (B.H.I). The study was carried out with mapping of critical points, sample collection and physical-chemical analysis of river water (AF) from the B.H.I (Ivinhema River Watershed) for evaluation of the pollutant potential and analysis of parameters for product (bio)design and potential application. In the HF and soil samples the determination of metals by atomic absorption spectroscopy (AA) and chromatographic analysis of organochlorines were performed. From a total of 5 sampling points, distributed over 38,212 km², at least 4 elements with concentrations above the specification level expressed in the environmental legislations could be detected in the B.H.I and organochlorine products in the samples collected. The product design considered the synthesis of cellulose acetate (CA) using fresh corn stover biomass (*Zea mays*), which was partially delignified with 0.5% NaOH at 80°C for 15 minutes under stirring. This partially delignified biomass was functionalized by acetylation with anhydride/acetic acid/H₂SO₄. The dry product obtained after this step was the material used in the remediation of pollutants in water samples for the metals Pb and Cd. The sorption is due to the interaction of these pollutants inside and on the surface of the fibrous particles. It can be considered that there is a complementary interaction between the adsorbent product and the sorption processes of the soil for the retention of metal ions and pesticide molecules, reducing the availability of these pollutants in the wet environment, and thus preventing the mobility of these species in soil and water.

10

Keywords: Cellulose acetate. biomass. Remediation of heavy metals and organochlorines.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Parâmetros da produção nacional de milho na safra 2021/2022.....	25
Figura 2. Estrutura química dos principais agroquímicos organoclorados.	30
Figura 3. Mecanismo de adsorção de Pb via interação eletrostática utilizando celulose funcionalizada com β -cyclodextrina.	32
Figura 4. Óxido de grafeno aplicado na adsorção de partículas.	36
Figura 5. Faixa de abrangência do processo de filtração por membrana de acordo com o tamanho da partícula.	38
Figura 6. Estação de tratamento de efluentes com fluidos contidos em tanques de floculação.....	41
Figura 7. Espécime da planta aquática <i>Eichornia crassipes</i> (Aguapé) em um leito aquático.....	48
Figura 8. Representação estrutural do dímero da celulose e em destaque o monômero.	50
Figura 9. Representação estrutural da hemicelulose e seus açúcares derivados.....	50
Figura 10. Esquema estrutural da lignina.....	51
Figura 11. Esquema da biomassa lignocelulósica e seus constituintes.	54
Figura 12. Topografia de coleta das amostras de água e solo no município de Maracaju – MS.....	59
Figura 13. Amostragem de solo (A) em Ivinhema- MS; pontos de coleta de amostras de água em: Glória de Dourados-MS (B) e Itaporã-MS (C) e medição de pH preliminar em campo no município de Maracaju-MS (D).....	60
Figura 14. Posição das subamostras de solo de acordo com os pontos cardeais (N, S, E, W).....	61
Figura 15. Pontos de coleta de amostras de solo e água.....	64
Figura 16. Localidade dos municípios pertencentes à bacia do rio Ivinhema.....	65
Figura 17. Realização dos procedimentos titulométricos (B, C e D) para determinação dos parâmetros físico- químicos no Laboratório de Físico-Química da FACET – UFGD (A).....	67
Figura 18. Pré-tratamento alcalino sob aquecimento à 80°C (A) & Palha pré-tratada sendo armazenada (B).....	74
Figura 19. Repouso da síntese após a adição de anidrido acético originando as amostras AC100; AC150; AC200 e AC250 da esquerda para a direita.	77
Figura 20. Filtragem do acetato de lignocelulose sintetizados por	

12	
diferentes concentrações de anidrido acético.....	78
Figura 21. Mecanismo de síntese de AC em grupos (OH-) de	
derivados de celulose.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Localização dos pontos de amostragem e coordenadas geográficas e denominação de amostras.	63
Tabela 2. Determinação dos principais parâmetros físico-químicos nas amostras dos corpos hídricos. Fonte: O autor.	85
Tabela 3. Concentrações de metais tóxicos nos pontos de coleta P1, P2, P3, P4 e P5 (média e desvio padrão) de afluentes e sub-afluentes distribuídos ao longo da Bacia Hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I), Mato Grosso do Sul, Brasil.	90
Tabela 4. Quantificação de agroquímicos organoclorados nas amostras de AF.	95
Tabela 5. Volumetria de determinação dos níveis de substituição da AC. Legenda: Vn: Volume gasto na volumetria & NS: Nível de substituição do AC.....	99

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC – Acetato de celulose

AC-lig. - Acetado de lignocelulose

AF – Água Fluvial

BHI – Bacia Hidrográfica do Rio Ivinhema

BPT – Biomassa pré-tratada

DDT – Dicloro-difenil-tricloroetano

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

FTIR – Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HCB – Hexaclorobenzeno

IR – Infra-RED (Infra-vermelho)

NS – Nível de Substituição

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	19
1.1 OBJETIVOS	27
1.1.1 OBJETIVO GERAL	27
1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	27
2. DESENVOLVIMENTO	Erro! Indicador não definido.
2.1. METAIS TÓXICOS E AGROQUÍMICOS POLUENTES	28
2.1.1 Remediadores de poluentes ambientais.....	30
2.1.1.1 <i>Adsorção</i>	31
2.1.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA.....	50
3. METODOLOGIA	55
3.1 Determinação de poluentes: metais e defensivos agrícolas organoclorados em amostras de águas superficiais.	55
3.1.1 Amostragem.....	57
3.1.2 Preparação e síntese para a funcionalização da biomassa lignocelulósica.....	71
3.1.2.4 Caracterização do acetato de lignocelulose (ALC) via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	80
3.1.3 Experimentos de adsorção de metais tóxicos em ALC.....	81
4. RESULTADOS & DISCUSSÃO.....	84
4.1 Determinação de metais em amostras de água da B.H.I....	87
4.2 Determinação de defensivos agrícolas organoclorados em amostras de água da B.H.I.....	94
4.3 Síntese e caracterização dos ALCs	98
CONCLUSÃO.....	114

18

REFERÊNCIAS 116

1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e a pressão antrópica impacta o ambiente com a ocorrência de problemas, perda de diversidade e poluição. Os órgãos públicos não são competentes e/ou estão preparados para a contenção ou remediação desses impactos ambientais. Por outro lado, há os problemas sociais não solucionados e/ou enfrentados que podem variar da falta de infraestrutura (hospitais, escolas e outros), falta de alimentos, deficiências nos sistemas públicos de assistência social, dentre muitos outros. Há também problemas de infraestrutura como a falta de saneamento, gerenciamento de resíduos sólidos e efluentes gerados de forma contínua pela população em crescimento. Neste cenário, as instituições de ensino e pesquisa podem contribuir com produtos e tecnologias resolutivas (ALKINDELE et al., 2020; LASTORIA et al., 2017).

A população e as atividades industriais conjugadas possuem alto potencial poluidor a partir dos resíduos e efluentes. Dentre estes poluentes, os metais, fármacos, defensivos agrícolas e outros componentes exigem prevenção e planejamento para a destinação e/ou remediação, por exemplo, pode-se citar a coleta seletiva e tratamento dos

efluentes e águas residuais, que por disposição inadequada podem produzir contaminações de ar, água e solo (ZHANG, et al 2020; HUANG, et al 2020).

Os poluentes metálicos de pilhas, baterias, oficinas mecânicas, defensivos agrícolas e outros resíduos de indústrias podem contaminar o ambiente. Os metais pesados como: mercúrio (Hg), chumbo (Pb), cádmio (Cd), cromo, (Cr) e o semi-metal arsênio (As) possuem potencial poluidor e podem trazer danos ambientais e às populações (HUANG, 2020).

A poluição pode ser direta por indisposição inadequada dos resíduos e indireta quando podem migrar e poluir os espaços de disposição como poluição pontual que pode-se propagar. Este tipo de poluição pode ser observada em áreas de intensa atividade agrícola, que implica na utilização massiva de defensivos agrícolas e/ou substâncias corretivas ou fertilizantes como o calcário (CaCO_3) que altera o pH do solo e até da água. Essas espécies químicas podem alterar o pH do solo, da água dos mananciais e, reagir com areia e/ou rochas do solo e alterar as propriedades de superfície, por exemplo, o ponto isoelétrico (pI) a partir do acúmulo ou disponibilidade de carga. O pI ou chamado pH ponto de carga

zero (pH_{pcz}) das superfícies estão relacionadas as espécies químicas, grupos funcionais e processos de protonação e desprotonação dos solos ou água que contribuem por meio das interações interespecies ou intermoleculares. Isso pode alterar a dinâmica e\ou mobilidade das espécies na competição por sítios específicos modificando a estabilidade/equilíbrios de interações presentes no microbioma dos solos, podendo até gerar a precipitação de íons metálicos formando compostos insolúveis que indisponibilizam elementos considerados fundamentais para o funcionamento do ambiente (UECHI; GABAS & LASTORIA, 2017).

Os metais são constituintes geológicos dos solos na forma de rochas fragmentadas em diferentes distribuições de tamanho e composição. Os metais, normalmente, estão combinados ou complexados nos retículos cristalinos das rochas. Estas partículas estão indisponíveis ou com baixa mobilidade nos solos, e podem ser não tóxicos. Entretanto, quando atividades antropogênicas ou climáticas alteram parâmetros físico-químicos que conferem a estabilidade aos minérios são alterados, pode ocorrer a disponibilização dos metais no ambiente, por exemplo, com as alterações de pH na

superfície das rochas, que podem ser causadas por uso de diferentes produtos agrícolas para a fertilização ou corretivos de solo (UECHI; GABAS & LASTORIA, 2017).

Entretanto, a conjugação da problemática de metais tóxicos pode ser ampliada ao se adicionar os agroquímicos. Esta classe de substâncias são majoritariamente constituídas de moléculas orgânicas sintéticas, por exemplo, associadas à halogênios. Estas são conhecidas como Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs) que são provenientes da atividade antropogênica e podem causar sérios problemas ambientais de forma isolada ou conjugada. Os pesticidas organoclorados são utilizados na contenção de pragas agrícolas que invadem e comprometem plantações e são persistentes com danos abrangentes (PRADO, 2021).

Os relatos são descritos na literatura e buscam justificar o uso de agroquímicos como resolutivos de um problema maior causado por sucessivos impactos ambientais, por exemplo, os observados nos ataques por gafanhotos nos batatais da Irlanda em 1970, nas plantações de arroz do Sri Lanka e da Índia dizimadas por fungos em 1983 causaram a morte de centenas de pessoas por falta de alimento. Evento semelhante foi vivenciado no Brasil na região sul da Bahia na

devastação de plantações de cacau por vassoura-de-bruxa (DANTAS, et al, 2005; MEDEIROS, et al., 2021).

Neste contexto, busca-se a síntese de substâncias com atividade biológica que possam controlar a ameaça por pragas. Isso justificou a síntese de diferentes tipos de organoclorados que mostraram eficiência no controle de pragas e, pode, no primeiro momento, evitar crises alimentares, financeiras e fome nessas regiões. Entretanto, não foi percebido o impacto que o uso excessivo e indiscriminado desses produtos provocaram no meio ambiente (SILVA & GARRIDO, 2021).

O resultado pode ser traduzido na contaminação de rios e solo com sérios problemas de bioacumulação, intoxicação dos organismos e morte de diferentes espécies dos ecossistemas e, por fim do comprometimento da saúde das populações com danos sucessivos e até da extinção de insetos e animais, alguns considerados essenciais como o papel dos polinizadores (RODRIGUES & ORLANDELLI, 2018).

A comunidade científica pôde, então, se mobilizar para os estudos estratégicos para o uso e síntese de produtos eficientes para a retenção dos poluentes, quer na contenção e/ou liberação controlada dos produtos para a redução dos impactos ambientais. Neste aspecto, a reciclagem

(considerando que a natureza é recicladora) de espécies químicas pode ser proposta a partir de resíduos da agroindústria para ação de forma multifuncional em diferentes situações dos problemas. Pode-se considerar por exemplo o design de produtos, processos ou protótipos a partir de materiais disponíveis, de baixo custo e, com uso de tecnologias simples dentro de uma concepção verde que realize a complexação, retenção e/ou liberação controlada ou até a degradação simultânea dos poluentes (BARROS, et al., 2018; RODRIGUES & ORLANDELLI, 2018).

Neste contexto, pode-se considerar como requisitos básicos os relacionados a um produto verde que possua baixo custo por uso de materiais disponíveis nas regiões agroindustriais e, que não seja o insumo principal em outros processos produtivos, mas, que poderiam ser utilizados e valorados para a resolução de problemas locais (RABELO, 2007; BARROS, et al. 2018; QUEIROZ, 2020).

A agroindústria pode suprir a partir dos resíduos lignocelulósicos pesquisas que utilizem estes materiais como base para diferentes produtos resolutivos e com tecnologias aditivas. QUEIROZ (2020) e CONAB (Companhia Nacional do Abastecimento) (2021) relatam que o Brasil além de ser

um dos maiores produtores mundiais de grãos detém 25% da produção de milho do mundo. A **Figura 1** mostra a produção de milho e incrementos de produção no âmbito nacional. Pode-se observar que o Brasil detém volume de produção significativa desse cereal.

Figura 1. Parâmetros da produção nacional de milho na safra 2021/2022.



Fonte: CONAB, 2021.

A produção de milho tem sido realizada em safras de grandes volumes que implica na disponibilidade de palha como um resíduo agroindustrial para muitos propósitos. Normalmente, a palha de milho é utilizada na cobertura do solo (plantio direto) ou fabricação de ração como aditivo que confere rigidez e volume à suplementos animais. A palha pode também ser utilizada como forragem para na maternidades de ovinos, caprinos e suínos. Além disso, na

agroindústria é utilizada como combustível na produção de bioenergia em caldeiras de alta pressão, após a devida secagem e combustão. A palha é submetida à queima para liberar calor para geração de vapor nas usinas sucro-alcooleiras e termoelétricas (CHERUBINI, 2010).

O presente estudo pode propor e realizar aplicação da palha como resíduo lignocelulósico parcialmente deslignificado para aumento da porosidade e disponibilização de grupos funcionais para a produção de matrizes lignocelulósicas e/ou produtos funcionalizados via acetilação para resolução de problemas ambientais como na retenção/complexação de metais e defensivos agrícolas no solo e água da BHI.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 OBJETIVO GERAL

Pesquisar e desenvolver produtos com resíduo agroindustrial lignocelulósico (palha de milho) parcialmente deslignificado para uso em múltiplas aplicações agrícolas e agroindustriais com e sem a funcionalização química por grupos acetila como sítios complexantes de metais e/ou interações com agroquímicos.

1.1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Busca-se com a acetilação, e forma homogênea, da matriz lignocelulósica da palha do milho o uso de grupos hidroxilas e outros presentes, preferencialmente, para análise da capacidade de complexação/adsorção de metais tóxicos e agroquímicos organoclorados para resolução de problemas ambientais de contaminação de água e solo de áreas agrícolas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. METAIS TÓXICOS E AGROQUÍMICOS POLUENTES

Os metais tóxicos são substâncias não degradáveis que possuem potencial (bio)acumulador, por exemplo, a contaminação dos espaços por Chumbo (Pb) que pode ocorrer de diferentes formas desde a poluição atmosférica por queima de combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), resíduos das indústrias de chumbo desde os processos de fabricação à contaminação ambiental por chumbo que pode decorrer de acidentes e/ou destinação inadequada desses resíduos metálicos.

A literatura mostra que há relatos que o uso de produtos agrícolas ou despejo de efluentes incorreta ou fora dos parâmetros ambientais de especificação nos corpos hídricos contribui para a contaminação por este metal, que também pode estar associado à aplicação intensiva de agroquímicos (VIANA, et al., 2020).

O Pb está listado entre os três metais (Pb, Cd e Hg) que são considerados poluidores e (bio)acumulados nos

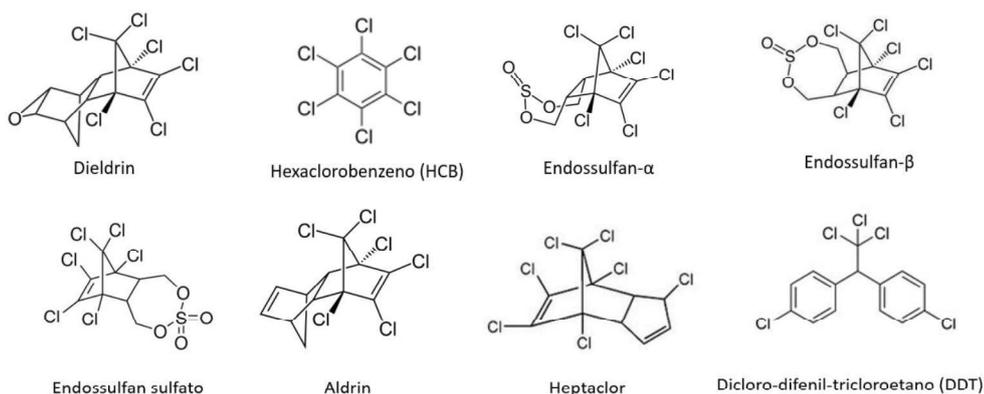
organismos. Estas espécies químicas, normalmente, na forma iônica, ficam disponíveis no meio ambiente e, podem contaminar água e alimentos com consequências para animais e humanos. A ação do metal no corpo implica alterações no funcionamento de órgãos vitais, sistema nervoso central (SNC) e, compromete a qualidade sanguínea do organismo. O Pb possui seletividade de substituição em relação a outros metais como Ca, Fe (grupo HEME da hemoglobina) e Mg formando substâncias tóxicas no organismo por alterar funções fisiológicas e causar distúrbios na liberação de neurotransmissores, entre outras consequências biológicas.

A comunidade científica tem buscado pesquisar e desenvolver tecnologias a partir de recursos disponíveis que sejam eficientes para a contenção e/ou remediação dos poluentes quer sejam metais ou não metais, por exemplo, organoclorados (JUNIOR, et al., 2017; VIANA, 2020), BARROS, et al., 2018).

Os organoclorados compõe uma classe de substâncias tóxicas, persistentes e de difícil degradabilidade ambiental, podendo permanecer no ambiente por anos. Essas

substâncias podem ter mobilidade suficiente para alcançar animais e humanos pela água e de alimentos (SILVA & GARRIDO, 2021). A **Figura 2** mostra as estruturas químicas de organoclorados agroquímicos.

Figura 2. Estrutura química de defensivos agrícolas organoclorados.



Fonte: O autor.

2.1.1 Remediadores de poluentes ambientais

Para processos de remediação ambiental existem

diferentes técnicas e/ou produtos. Pode-se fazer uma seleção de técnicas aplicadas na remoção de contaminantes ambientais. Os procedimentos como floculação, filtração por membrana, osmose reversa, precipitação e adsorção tem sido utilizados, combinados ou não, e aprimorados constantemente para o propósito (PRADO; ENZWEILER & PAULINO, 2017).

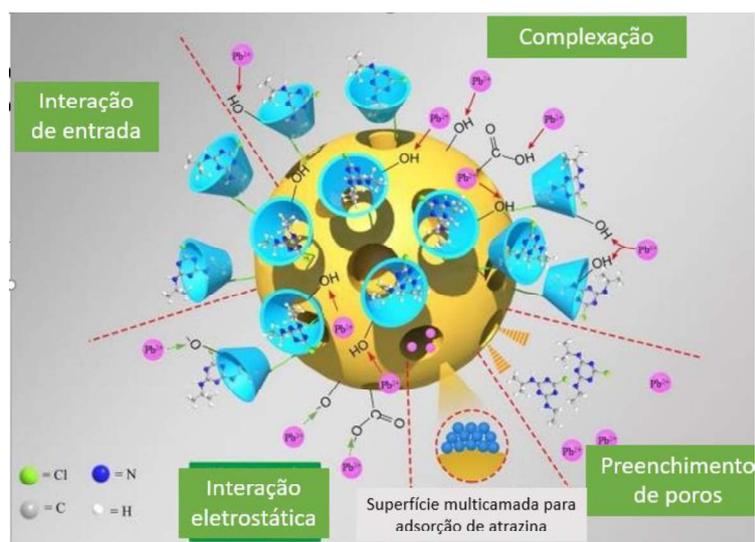
2.1.1.1 Adsorção

Dentre todos os métodos de tratamento citados anteriormente, a adsorção tem sido o método mais utilizado por conta da economia na fabricação de materiais com essas propriedades, reuso e custo-benefício.

As interações intermoleculares e/ou grupos funcionais tem sido largamente utilizado para retenção de substâncias e/ou espécies (bio)ativas. O elemento, grupo funcional ou polímero pode ser estabelecido na superfície de um substrato ou matriz e conferir propriedades adsorptivas a todo conjunto (JIANCHUA, et al 2020; PEREIRA, 2019). Na Figura 3 são

APRESENTADOS os mecanismos de adsorção para o Chumbo (Pb) por interação eletrostática em celulose funcionalizada com β -ciclodextrina.

Figura 3. Mecanismo de adsorção de Pb via interação eletrostática utilizando celulose funcionalizada com β -ciclodextrina.



Fonte: Jianhua et al., 2020.

O uso de matrizes ambientais na idealização de um

substrato apresenta vantagens. Pode-se na concepção idealizar que o substrato seja, preferencialmente, biodegradável e que não cause alteração nos parâmetros ambientais como o pH, condutividade, oxigênio dissolvido (DBO) (no caso de águas superficiais e subterrâneas) e/ou composição.

Para este propósito, microrganismos, plantas, carvão ativado, minerais de argila e resíduos e subprodutos agrícolas tem sido investigados como materiais adsorventes ou como matrizes celulósicas para modificações químicas ou funcionalizações por grupos preferenciais ou específicos (CONAMA, 2009; JUNIOR et al., 2008).

A capacidade de adsorção é dependente dos grupos funcionais, densidade funcional, da superfície de contato do material e porosidade. Quanto menor a partícula, maior área superficial de interação inter-espécie, e de uma forma aditiva uma maior a quantidade de poros interconectados contribui para uma permeação e adsorção mais eficiente.

A efetividade do processo de adsorção está relacionada ao conjunto adsorvente, adsorvato e meio

(CHUANG et al, 2020). O processo de adsorção pode empregar diferentes adsorventes, utilizando-os de forma isolada, agrupados ou combinadas. Os estudos dos adsorvente quanto as propriedades texturais são importantes para a busca de parâmetros que proporcionem a melhor interação adsorvente/adsorvato e condições do meio no processo de adsorção.

Neste aspecto, a análise do pH ponto de carga zero da superfície (pH_{pzc}) e a análise do comportamento do sistema de adsorção, em diferentes valores de pH, são estudos fundamentais para análise da dinâmica da adsorção que estão ligados à capacidade de retenção do material adsorvente (PEREIRA, 2019; PRADO; EINZWEILER & PAULINO, 2017).

A adsorção tem sido proposta para minimizar a concentração de metais e/ou cargas orgânicas tóxicas em solução para proporcionar a remediação do meio ambiente. A escolha de adsorventes pode envolver a análise de distribuição e a forma como os poluentes estão distribuídos no meio, para a busca da maior a capacidade de adsorção para maior efetividade das interações dos íons

e/ou espécies químicas.

A análise de competição entre as espécies químicas pelo adsorvente, por exemplo, pela análise das constantes e parâmetros de adsorção nos modelos de adsorção é importante para análise de preferência pelo sítio ativo e a forma de retenção pelo substrato, energias e intensidades.

A capacidade de complexação entre as espécies pode ser relacionada à força iônica da substância ou adsorção química em sítios ativos disponíveis e até específicos. Os íons interagem, preferencialmente, por atração eletrostática ou doação de pares de elétrons/ocupação de orbitais vazios (HUANG et al., 2011).

O pH_{pcz} pode mostrar que as interações intermoleculares ou grupos superficiais estão relacionados à interação de cargas disponíveis no sistema. A análise de carga superficial é dependente do pH quando uma superfície com grupos funcionais são disponibilizado em meio com pH menor que pH_{pcz} o material adsorvente terá maior afinidade eletrostática por ânions, normalmente, pois é conferido a superfície do adsorvente uma

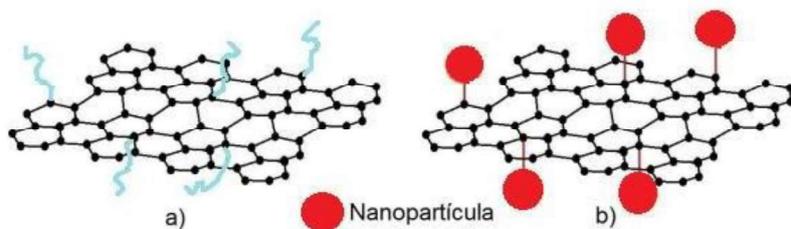
predominância de cargas positivas na superfície do adsorvente. Em contrapartida quando o adsorvente é disponibilizado em ambientes/soluções de pHs superiores ao pH_{pzc}, cargas negativas são conferidas à esse material permitindo que ele tenha uma maior interação e afinidade por espécies catiônicas. Estes comportamentos são dependentes dos grupos funcionais e os processos de protonação e desprotonação e, pode variar a depender dos grupos superficiais (RIBEIRO, et al., 2011). Estas propriedades interativas entre as espécies químicas podem ser utilizadas para o processo de adsorção de diferentes tipos de substâncias ou espécies químicas (corantes, pesticidas, espécies metálicas e outras) (VIEIRA & PAVAN).

2.1.1.1.1 Carvão ativado e grafeno como materiais adsortivos

Na **Figura 4** mostra-se estruturas de grafeno para processos adsortivos.

O grafeno (**Figura 4**) é um material eficiente na

Figura 4. Estrutura de óxido de grafeno para a adsorção de



remoção de metais pesados de soluções aquosas. A utilização é proposta por esse material possuir uma eficiência de remediação e, ter menor tempo de ação comparado aos outros materiais adsorptivos (DONG, et al., 2017).

Fonte: Adaptado de DONG et al., 2017.

A capacidade adsorptiva e a hidrofobicidade permite a adsorção, otimização e funcionalização de materiais para obtenção de maior eficiência de adsorção, escolha dos grupos funcionais, densidade de grupos e a utilização de pequenas quantidades do material com maior eficiência para a remoção simultânea de diferentes poluentes (CHUANG et al., 2020).

2.1.1.2 Processos de filtração por membranas

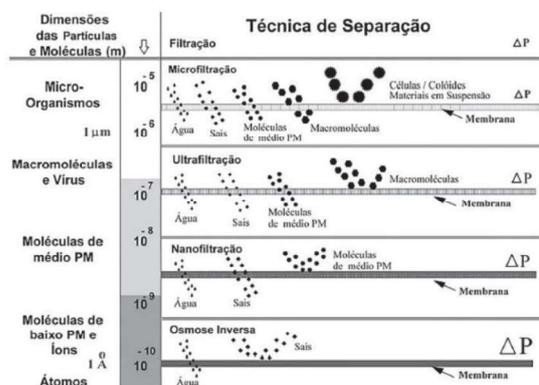
As águas residuais ou efluentes industriais nos corpos hídricos pode ser tratado por permeação do fluido

em membranas porosas em filtros que criem barreiras seletivas para a retenção desses poluentes. As barreiras devem ser adequadas a partir das membranas para reter partículas, microrganismos, íons e moléculas a depender da configuração e seletividade desejada.

A maior parte dos metais tóxicos (antigamente denominados de metais pesados) permite que estes sejam complexados por matrizes orgânicas por adsorção. Entretanto, pode ocorrer que, uma pequena quantidade fique no fluido na forma iônica (M^{x+}) em equilíbrio. Esta condição permite que se possa determinar a capacidade de retenção da espécie química e, o ajuste de modelos de adsorção.

Na **Figura 5** mostram-se a abrangência dos processos e métodos utilizados para a purificação ou tratamento de efluentes e resíduos de diferentes procedências (GALVÃO & GOMES, 2016).

Figura 5. Faixa de abrangência do processo de filtração por membrana de acordo com o tamanho da partícula.



Fonte: Extraído de: GALVÃO & GOMES, 2016.

Os metais podem ainda interagir com moléculas ou grupos funcionais e, desse modo, podem ser retidos nos poros por conta do tamanho da partícula carreadora e/ou sítios de interação (ver **Figura 4 e 5**). Os íons metálicos dispersos no meio podem ser retidos na porosidade menor por interações eletrostáticas e/ou complexações na membrana sintética com o M^{X+} devido aos diferentes tipos e estratégias de membranas disponíveis ou utilizadas para este propósito (GALVÃO & GOMES 2016).

2.1.1.3 Floculação

Em processos industriais do tratamento de efluentes industriais ou urbanos, além da presença de metais e outros poluentes de diferentes procedências pode-se diminuir a concentração por floculação. Este processo tem o objetivo de remover, normalmente, matéria orgânica do fluido nos reservatórios das estações de tratamento (**Figura 6**) (SILVA, et al., 2019).

Pode-se utilizar, por exemplo, sulfato de alumínio $Al_2(SO_4)_3$ que tem propriedades de formação de flocos insolúveis, aglutinação molecular e precipitação dos flocos em pH adequado. As moléculas se aglutinam, ficando cada vez maior até o adensamento das partículas em suspensão e decantação a partir das partículas e densidade do fluido por atração gravitacional para a deposição (SILVA, et al., 2019).

Figura 6. Estação de tratamento de efluentes com fluidos contidos em tanques de floculação.



Fonte: Gênese Water Tech, 2019.

2.1.1.4 Precipitação

A formação de sólidos insolúveis pode ser utilizado na forma de precipitados. Nos processos de purificação a partir dessa técnica há controvérsias nos procedimentos de remediação, por exemplo, a utilização de H_2S no processo que pode ser eficiente na precipitação de metais pesados, entretanto, implica na produção de H_2SO_4 no meio, que acidifica o meio e acarreta corrosão de tubulações metálicas e até mesmo das superfícies de cimento dos

tanques reservatórios no qual a mistura é armazenada/contida (SALVADOR, et al., 2020).

2.1.1.5 Bioissorção: remediação por macrófita aquática

A retenção de espécies químicas pode-se dar por espécies vegetais aquáticas. A bioissorção pode ser utilizada como parte da estratégia de purificação para remediação de poluentes. No caso de metais tóxicos, pode-se permitir as interações entre plantas aquáticas e íons metálicos. Estes processos podem ser divididos em duas categorias principais: 1) bioacumulação: processo que envolve o metabolismo do organismo, portanto, depende de energia da biomassa, que deve estar ativa e bioissorção: processo passivo, onde a captura é realizada mesmo estando a biomassa inativa, é independentemente da energia. No caso da biomassa ativa, a bioacumulação está ligada ao sistema de defesa do microrganismo, que reage na presença da espécie metálica tóxica. A interação entre o metal e o microrganismo dá-se por metabolismo e 2) bioissorção, a captura dos íons metálicos pela biomassa vegetal é um processo passivo que dá-se por interações

físico-químicas entre os íons e os grupos funcionais na superfície dessa biomassa. O processo baseia-se em diferentes mecanismos que não são afetados pelo metabolismo da biomassa, é processo relativamente rápido e reversível, e pode ser adequado para a remoção de íons metálicos de águas residuais e/ou efluentes.

O desenvolvimento da bioissorção de metais por plantas aquáticas ou biomassa vegetal foi devido ao reconhecimento do fato de que a concentração de um determinado metal por um bioissorvente baseia-se mais em relação as propriedades químicas que a atividade biológica do vegetal.

O processo de bioissorção e adsorção podem ocorrer de forma concomitante em diferentes etapas. Na adsorção, ocorre uma separação sólido-líquido e até uma possível regeneração da biomassa carregada com o metal. Na bioissorção considera-se o envolvimento de uma fase sólida (sorvente) e uma fase líquida (solvente) que contém as espécies químicas dissolvidas que serão sorvidas (sorvato, por exemplo os íons) devido à afinidade do sorvente pelas espécies do sorvato.

O sorvato é atraído pelo sólido e capturado por diferentes mecanismos, o processo continua até atingir o equilíbrio entre os íons capturados e os íons dissolvidos (BILAL, et al., 2020).

O entendimento desses mecanismos pelos quais os biossorventes acumulam metais é importante para o desenvolvimento de processos de concentração, remoção, e recuperação desses metais de soluções aquosas. Por exemplo, o conhecimento das reações químicas que ocorrem durante a biossorção do metal pode possibilitar a especificação e controle dos parâmetros do processo para aumentar a dinâmica, velocidade, quantidade e especificidade da bioacumulação.

A captura dos íons das espécies metálicas pode ocorrer por diferentes mecanismos, por exemplo, a complexação definido como a formação de uma nova espécie devida à associação de duas ou mais espécies. Na complexação quando uma das espécies é um íon metálico, o resultado é conhecido como complexo metálico que pode ser formado a partir da coordenação por complexação ou quelação. A coordenação do átomo

central de um complexo que está unido a outros átomos por ligações covalentes, que se forma como resultado da aceitação de um ou mais pares de elétrons de um átomo não metálico.

Na quelação de metais considera-se que os quelatos são complexos onde há um composto orgânico unido ao metal em pelo menos dois sítios disponíveis, nem sempre todos os complexos são quelatos.

Mas, há outras interações importantes no processo de interação entre as espécies químicas. Na troca iônica define-se que o intercâmbio de íons que se encontram como espécies moleculares ou atômicas que perdem ou ganham elétrons ocorre por interações eletrostáticas a partir das cargas disponíveis.

Nos processos adsorptivos podem ocorrer diferentes tipos de interações e com contribuições diferentes a partir dos materiais e condições do meio. A adsorção considera-se que o processo pelo qual as moléculas aderem-se a uma superfície sólida é resultado de diferentes contribuições e tipos de interações. A atração pode-se basear nas cargas e as atrações serem tipo eletrostática, mas pode ocorrer

diferentes tipos de fenômenos e/ou materiais e superfícies são descritos.

Na microprecipitação inorgânica considera-se que a microprecipitação pode ocorrer quando existe variações nas condições do microambiente próximas a superfície do sorvente, por exemplo, na biomassa que pode produzir variações de pH que conduz à esta precipitação (JAAFARI, et al., 2019).

Todos estes mecanismos ou definições permitem entender os fenômenos e/ou as combinações de efeito para a imobilização de uma ou várias espécies metálicas numa biomassa vegetal.

Os íons, de forma geral, são atraídos pelos sítios ativos dos grupos funcionais na superfície da partícula adsorvente. Estes grupos funcionais podem protonar ou desprotonar e, o resultado líquido desses fenômenos são os responsáveis pela interação desses íons à superfície da partícula adsorvente. Os grupos funcionais, mais comuns, são fosfato, carboxila, sulfeto, hidroxila, aminas e outros (BILAL, et al., 2020; BENI & ESMAEILI, 2020). O uso de biomassa vegetal pode ser interessante para os

processos de adsorção via biossorção.

A vantagem do processo de biossorção é, normalmente, a eficiência e desempenho que se encontra na remoção de diferentes espécies metálicas em meio aquoso, baixo custo do material biossorvente, por exemplo, biomassas preparadas de sub-produtos ou resíduos do processo agroindustrial que pode valorar estes resíduos agrícolas e evitar sua disposição inadequada no ambiente (BENI & ESMAEILI, 2020).

O processo de biossorção de metais tóxicos, entretanto, é afetado por diferentes fatores operacionais como: pH, força iônica, concentração da biomassa, temperatura, tamanho de partícula, presença de outros íons na solução, entre outros fatores (JAAFARI, et al., 2019).

A seletividade e eficiência das biomassas em processos que objetivam concentrar e\ou imobilizar metais e outras espécies químicas, mesmo em altas concentrações e na presença de outros íons ou espécies químicas, depende de fatores como: tipo de biomassa, natureza do efluente, tipo de preparação ou funcionalização e tratamento da biomassa, ambiente físico-químico do

processo e de outros íons na solução que podem ser competidores pelos sítios de adsorção (AHMAD, et al 2018).

Souza (2020) investigou a utilização de macrófita aquática (*Eichornia crassipes*) popularmente conhecida como aguapé (**Figura 7**) na remoção de metais pesados de dejetos urbanos, industriais e agropecuários nas águas residuais.

Figura 7. Espécime da planta aquática *Eichornia crassipes* (aguapé) em meio aquático.



Fonte: Extraído de Sousa, D.J.L, 2020.

Júnior et al. (2008) avaliou também o desempenho da planta na remediação de efluentes suínos. O aguapé mostrou-se eficiente na remoção de metais tóxicos, sem nenhum tipo de funcionalização, para os elementos Cd, Pb, Cr e outros metais nestes efluentes de suínos. A planta pode ser cultivada em lagoas de tratamento aeróbico. Os resultados do estudo mostraram que os metais pesados foram retidos e acumulados majoritariamente no sistema radicular da planta.

A eficiência do método pode evitar que haja lixiviação dos metais tóxicos para reservatórios subterrâneos de água ou para os mananciais ou para os recursos hídricos.

A proposta do uso de plantas aquáticas é uma alternativa de remediação, produção de biomassa vegetal e prevenção decorrente da problemática e, inspirou a concepção desse projeto para uso de material lignocelulósico parcialmente deslignificado e/ou modificado por acetilação que permite o uso de qualquer material lignocelulósico, por exemplo, o aguapé ou outro material vegetal, mas, principalmente, por conjugar a

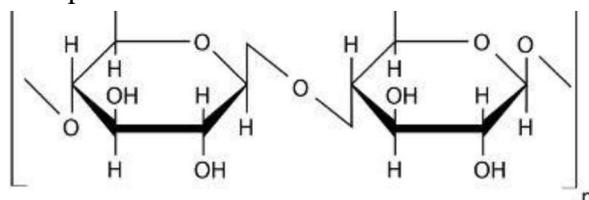
retenção de espécies químicas ou resíduos pelo sistema radicular.

2.1.2 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

2.1.2.1 Celulose

A celulose é o polímero mais abundante na natureza. É formada por um polissacarídeo C6 em uma série monomérica de glicose (figura 8).

Figura 8. Representação estrutural do dímero da celulose, em destaque o monômero.



Fonte: Extraído de SANTOS, 2019.

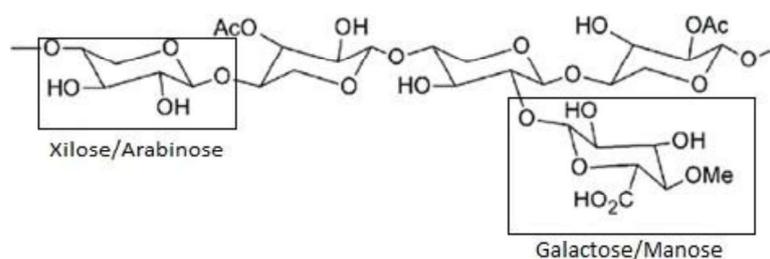
2.1.2.2 Hemicelulose

A hemicelulose é um componente amorfo, que é hidrolisado por uso do calor em relação à celulose. É

Figura 9. Representação estrutural da hemicelulose e seus açúcares.

constituído por mistura de polissacarídeos com seis carbonos (C6) na estrutura como galactose e manose e polissacarídeos com 5 carbonos (C5) na estrutura como xilose e arabinose como mostrado na **Figura 9** (SANTANA, 2009).

Fonte: Adaptado de SANTANA, 2009.

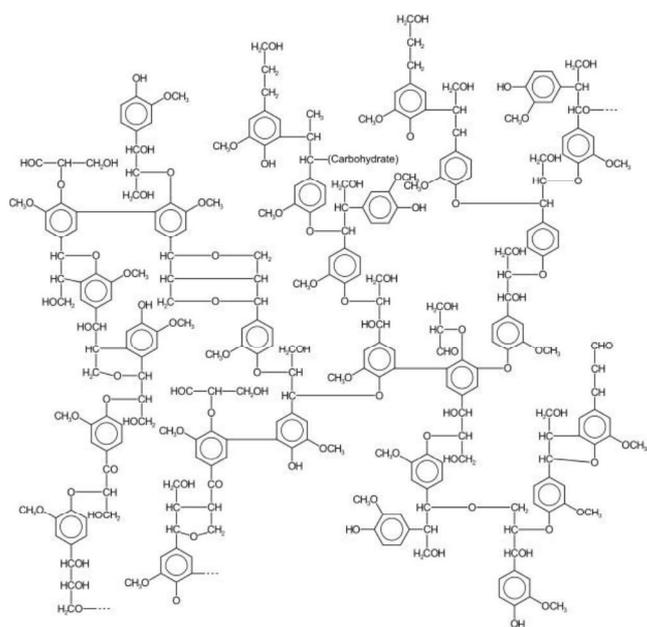


2.1.2.3 Lignina

A lignina (**Figura 10**) é essencialmente o aglutinante polimérico (cola) que propicia a rigidez estrutural das plantas unindo os polímeros de celulose e, é formada por uma rede polimérica tridimensional (3D) de unidades metoxilas, arilpropanos e hidroxifenóis que

Figura 10. Estrutura da lignina.

conforma a celulose em estruturas mais complexas e, dispõe de muitos tipos de grupos funcionais que podem ser utilizados nos processos adsorptivos, além do seu papel estrutural (RODRIGUES, 2011).



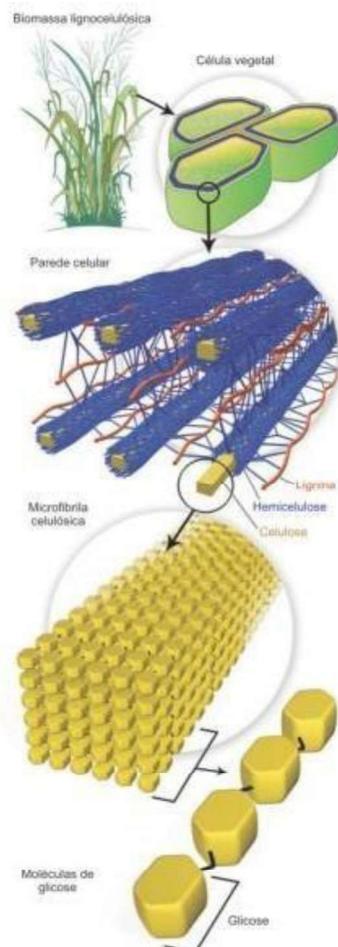
Fonte: Apud LOPES, 2013.

A lignina encontra-se disposta entre a hemicelulose (**Figura 11**) e, interage por ligações de hidrogênio conferindo resistência mecânica a todo o

sistema celulósico. A disponibilidade dos diferentes tipos de grupos funcionais permite avaliar seu uso potencial para processos de adsorção e/ou complexação de espécies químicas. Apesar da lignina não possuir compostos interessantes para extração com os ARTs (Acúcares Redutores Totais) é uma opção diversa para aplicações tecnológicas (RABELO, 2007).

Neste aspecto, pode-se perceber que todos os constituintes da biomassa lignocelulósica estão arranjos funcionalmente na estrutura das plantas para a garantia do funcionamento das necessidades fisiológicas básicas, como a circulação de seiva, rigidez estrutural e sítios de interações diversas. O “biodesign” e/ou todas estas funcionalidades podem ser utilizadas, a partir do entendimento, na proposição de novas aplicações aos materiais lignocelulósicos, quer sejam na forma de resíduos naturais ou modificados por funcionalização com outros grupos químicos (JINCHUA, et al., 2020; CHERUBINI, et al., 2010).

Figura 11. Esquema da biomassa lignocelulósica e seus constituintes principais.

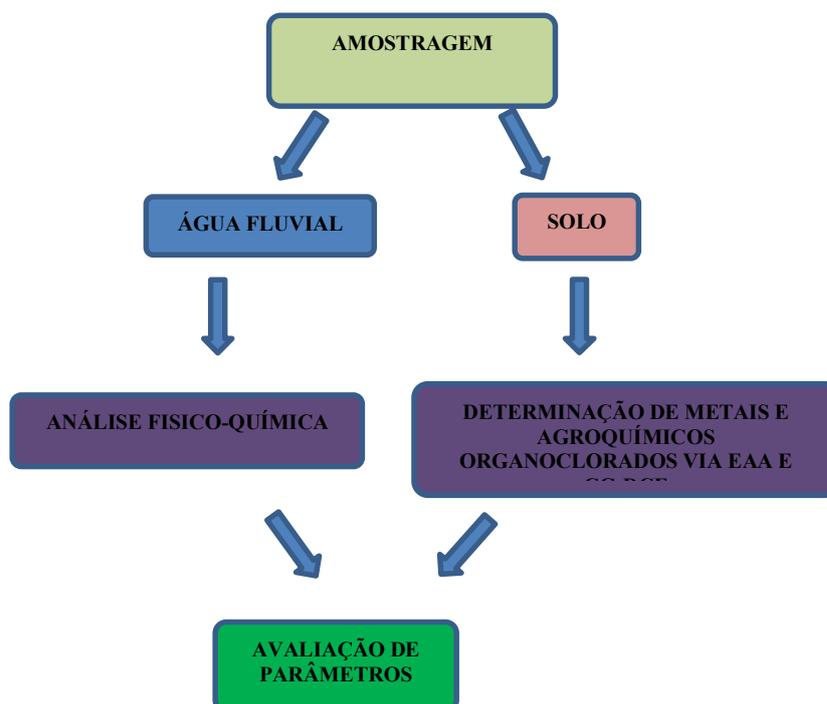


Fonte: Extraído de Rabelo, 2007.

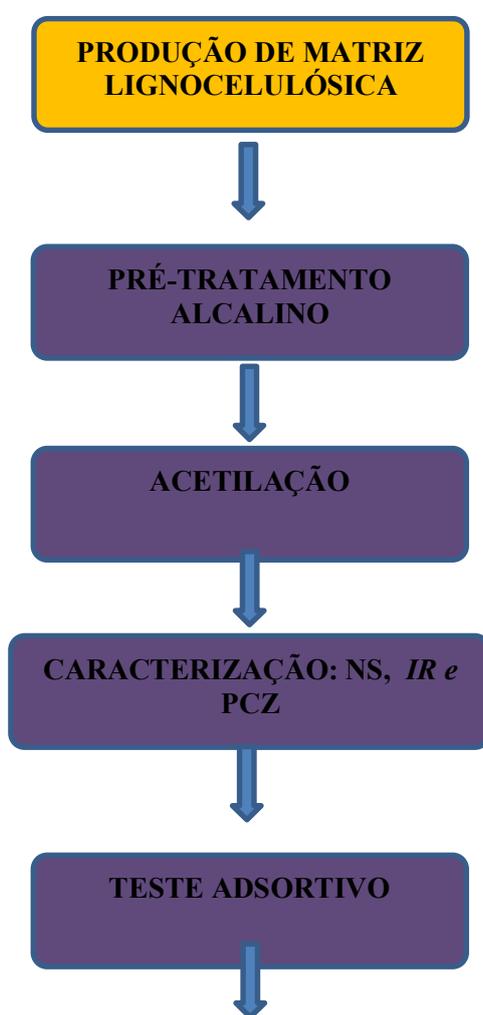
3. METODOLOGIA

3.1 Determinação de poluentes: metais e defensivos agrícolas organoclorados em amostras de águas superficiais.

O trabalho foi realizado a partir da divisão em etapas para solucionar um problema ambiental a partir da ocorrência em determinada localidade geográfica da BHI. Na determinação das espécies alvos, as etapas foram:



Na síntese e caracterização do adsorvente lignocelulósico baseado em palha e resíduos do milho:



RESULTADOS

3.1.1 Amostragem

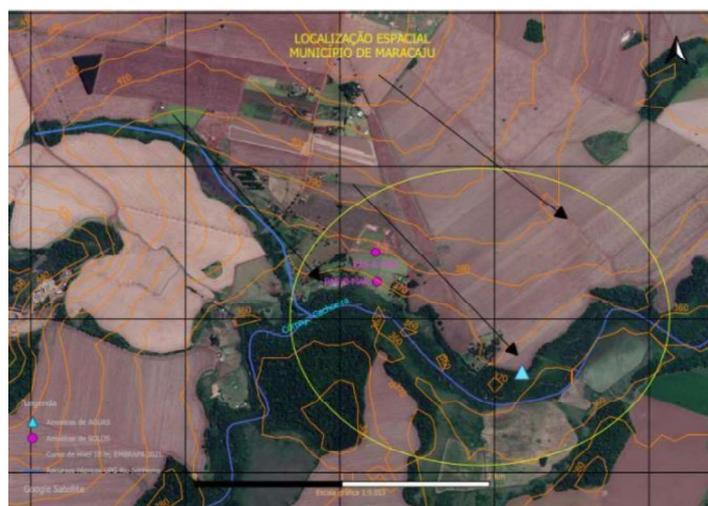
Esta etapa do trabalho constituiu-se em realizar um estudo prévio em pontos de coletas específicas para entendimento das características da região e avaliássemos os valores das espécies químicas em termos de tipo e concentração de forma comparativa com as legislações ambientais, por exemplo, a RESOLUÇÃO CONAMA nº420 e CECA nº 036, para análise e correção desses parâmetros em relação as especificações estabelecidas (BOCARDI et al, 2018).

As amostragens e coletas foram planejadas de acordo com o potencial poluidor das áreas escolhidas em função do uso do solo e mananciais, por exemplo, onde houvesse a disposição de resíduos sólidos urbanos como lixões e/ou aterros sanitários, declives e cursos de água principal e dos efluentes.

No verão de 2021 (janeiro) foram realizadas as amostragens de água e solo nos pontos escolhidos, mas considerando o potencial poluidor e acessibilidade para realização das amostragens, ao longo da bacia hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I).

As coletas de amostras de água foram realizadas em afluentes e sub-afluentes do rio Ivinhema nas quantidades de 2 (duas) amostras de solo e 1 (uma) de água (em terreno de declive) por ponto, seguindo um modelo de rampa, desde o ponto de disposição de resíduos sólidos (maior elevação) até o corpo hídrico (menor elevação). Foi realizado o arranjo topográfico, mostrado na **Figura 12**, para que fosse verificada a capacidade de disponibilidade, mobilidade e arraste dos poluentes por umidade e/ou ação pluviométrica.

Figura 12. Topografia de coleta das amostras de água e solo no município de Maracaju – MS.



Fonte: O autor

posteriormente a coleta, envase e armazenamento das amostras foram realizados em 3 (três) pontos de coleta denominados de A, B e C, de modo que o ponto A (SOLO-A) tivesse uma altitude topográfica maior em relação do ponto B (SOLO-B) e C (ÁGUA) , respectivamente.

Figura 13. Amostragem de solo (A) em Ivinhema- MS; pontos de coleta de amostras de água em: Glória de Dourados-MS (B) e Itaporã-MS (C) e medição de pH preliminar em campo no município de Maracaju-MS (D).



Fonte: O autor.

As amostras de solo foram coletadas de acordo com procedimento de mistura composta que é utilizado na

agronomia para amostragem de solos em geral, em especial solos de referência.

Este procedimento consiste na amostragem composta de 500 g entre 0 e 20 cm de profundidade a partir da superfície e 500 g entre 20 e 40 cm de profundidade (BOCARDI, et al., 2018). Estas profundidades escolhidas permitem avaliar a capacidade de adsorção do solo para substâncias ou espécies químicas em cada tipo de solo de acordo com a profundidade quer seja motivado por diferenças de composição, condições e/ou classificação do solo.

A partir desse fato, a amostragem de solo foi dividida em 5 sub-amostras de acordo com os pontos cardeais (Norte, Sul, Leste e Oeste) e um ponto central aos 4 pontos extremos, como mostrado na **Figura 14** (BOCARDI, et al., 2018).

Figura 14. Posição das subamostras de solo de acordo com os pontos cardeais (N, S, E, W).



Fonte: Extraído e adaptado de Bocardi et al, 2018.

A razão da coleta das amostras nestes sítios é verificar se há carreamento de contaminantes/poluentes para os cursos hídricos nas direções estabelecidas. No caso de ocorrer carreamento de poluentes, a detecção de contaminante ou traços do contaminante em relação ao corpo hídrico permite uma análise precisa e, estabelecimento de estratégias e desenvolvimento de tecnologias para redução desses impactos ambientais a partir do solo e água dos mananciais por uma dinâmica estabelecida.

Os municípios da bacia hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I) foram selecionadas nas regiões de: Sidrolândia, Maracaju, Itaporã, **Glória de Dourados**, **Ivinhema** e **Novo Horizonte do Sul** como mostrado na **Tabela 1** e nas **Figuras 15 e 16**.

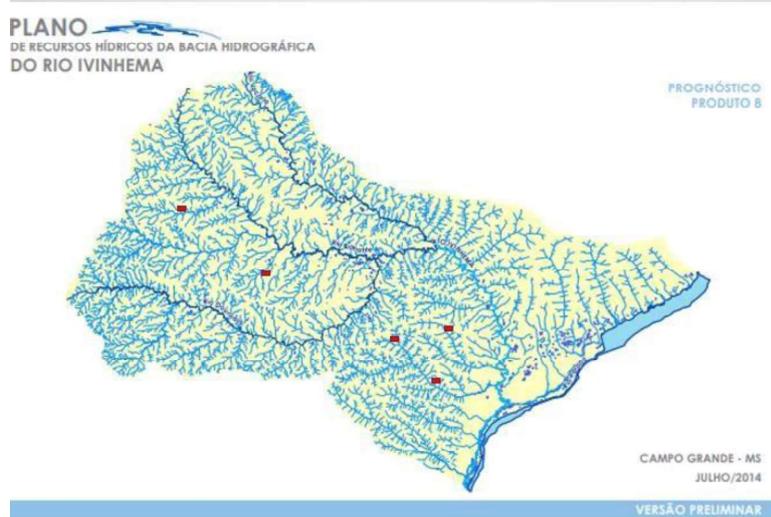
Tabela 1. Localização dos pontos de amostragem e coordenadas geográficas e denominação de amostras.

LOCALIDADE/MUNICÍPIO	SOLO				ÁGUA	
	PA		PB		AMOSTRA	COORDENADA
	AMOSTRA	COORDENADA	AMOSTRA	COORDENADA		
Ivinhema	PAS-A-IVI	-22.3505561; -53.8417357	PAS-B-IVI	-22.3531413; -53.8427117	PAA1-IVI	-22.3582390; -53.8421313
Novo Horizonte do sul	PAS-A-NHS	-22.6423515; -53.8554254	PAS-B-NHS	-22.6442351; -53.8593686	PAA2-NHS	-22.6494127; -53.8724048
Glória de Dourados	PAS-A-GLO	-22.4311719; -54.2379054	PAS-B-GLO	-22.4337215; -54.2352047	PAA3-GLO	-22.4226934; -54.2180895
Itaporã	PAS-A-ITA	-22.0694926; -54.8313203	PAS-B-ITA	-22.0750570; -54.8190995	PAA5-ITA	-22.0805696; -54.8100276
Maracaju	PAS-A-MAR	-21.6655912; -55.1576902	PAS-B-MAR	-21.6675081; -55.1576097	PAA6-MAR	-21.6447056; -55.1246101

LEGENDA: **PA:** Ponto de amostragem A, **PB:** ponto de amostragem B, **PAS:** ponto de amostragem solo e **PAA:**

ponto de amostragem de água. Fonte: O autor.

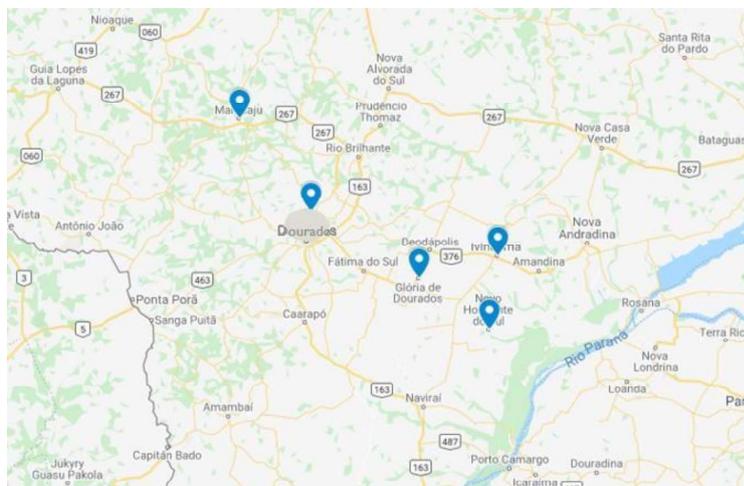
Figura 15. Pontos de coleta de amostras de solo e água.



Fonte: Adaptado de: Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Ivinhema <disponível em>http://www.servicos.ms.gov.br/imasuldownloads/planosdebacia/PLANOI_VINHEMA.pdf.

Na **Figura 16** mostram-se as localidades dos municípios pertencentes a Bacia do Rio Ivinhema (B.H.I).

Figura 16. Localidade dos municípios pertencentes à bacia do rio Ivinhema.



Fonte: Google Maps.

3.1.1.1 Determinação de parâmetros físico-químicos nas amostras de águas superficiais

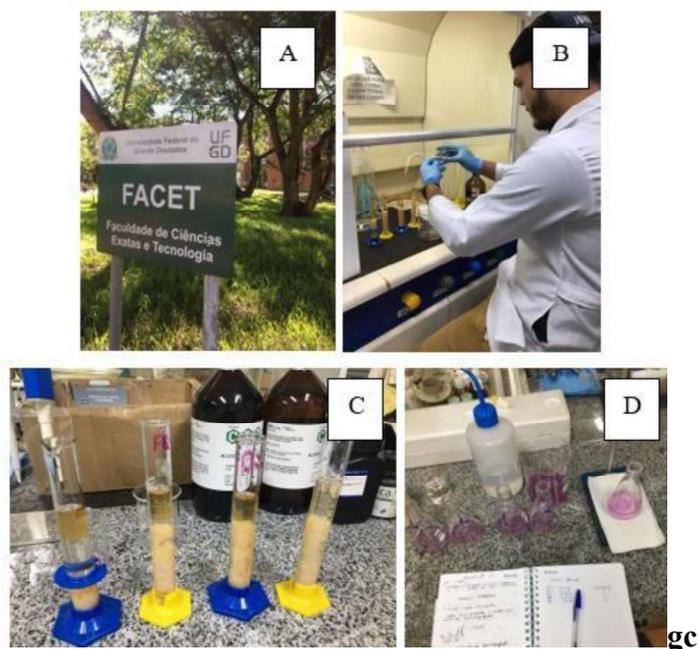
Para análise de contaminantes (metais e organoclorados) foram coletadas 5 (cinco) amostras de água em pontos estratégicos conforme descrição anterior em rampa, dos afluentes e sub-afluentes do rio Ivinhema nas localidades/pontos de coleta previamente mostradas

nas **Figuras 13 e 14**, anteriormente mostradas.

Análises e os parâmetros das amostras de água foram realizadas no laboratório de físico-química da FACET (**Figura 17**). As análises e caracterizações foram para as amostras de água: acidez carbônica, acidez total, alcalinidade, cloreto, dureza total, dureza Ca^{2+} e Mg^{2+} , oxigênio consumido e pH.

Estes parâmetros foram analisados por técnicas analíticas e procedimentos disponíveis no laboratório de físico-química da FACET - UFGD de acordo com os procedimentos descritos pela *AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION* em 1998.

Figura 17. Realização dos procedimentos titulométricos (B, C e D) para determinação dos parâmetros físico- químicos no Laboratório de Físico-Química da FACET – UFGD (A).



Fonte: O Autor.

3.1.1.2 Determinação de metais por EAA (Espectroscopia de Absorção Atômica).

As amostras de solo foram coletadas, envasadas e submetidas à secagem em estufa sob 100°C durante 5

horas em bandejas de poliestireno de alta densidade. Após a secagem pesou-se cerca de 100g e armazenou-se em embalagens de papel *kraft* envolvidas por embalagem plástica para evitar alterações na umidade da amostra. Pesou-se de 0,5 a 1,0 g de cada amostra as quais foram adicionadas a um béquer de 300 mL juntamente com 5 mL de água destilada. Adicionou-se à esta mistura 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3 – Sigma-Aldrich) e cobrindo com vidro de relógio.

A solução foi levada à chapa aquecedora por 15 minutos entre 50 e 60°C, evitando a ebulição e resfriadas à temperatura ambiente. Foram adicionados novamente 5 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) (Sigma-Aldrich) coberto com vidro de relógio, levou-se em chapa aquecedora à 100°C onde o volume foi sempre reestabelecido com água destilada. Este procedimento repetiu-se até que a amostra ficasse completamente límpida e/ou com alguns resquícios de silicatos no fundo do béquer. Evaporou-se a solução até que restassem apenas cerca de 5 mL. Após o resfriamento da solução resultante

adicionou-se 5 mL de água destilada e 5 mL de peróxido de hidrogênio 30 volumes (H_2O_2 30%) (v/v) Sigma-Aldrich e continuou-se adicionando H_2O_2 30% (v/v) até que se notasse a efervescência mínima da solução, entretanto, não foram adicionados mais que 10 mL do peróxido de hidrogênio. Em seguida adicionou-se 5 mL de ácido clorídrico concentrado a 37% (HCl - VETEC) e 10 mL de água destilada.

Posteriormente esta solução, tampada com vidro de relógio, foi levada à chapa aquecedora onde permaneceu sem ebulição até restar cerca de 10 mL. Transferiu-se a solução digerida para um balão volumétrico de 100 mL e aferiu-se o volume com água destilada. As amostras que contivessem silicatos precipitados foram filtradas, em papel filtro de baixo teor de cinzas, e transferidas para outro balão volumétrico. As amostras foram então aspiradas no equipamento de absorção atômica. Repetiu-se todas as condições citadas para o branco e os padrões dos metais analisados (MORGANO. et al., 2005).

3.1.1.2 Determinação de organoclorados via Cromatografia Gasosa (CG-DCE)

A determinação de organoclorados foi realizada utilizando um cromatógrafo à gás (CG-DCE) com detector de captura de elétrons. A estabilidade térmica e difícil degradabilidade dos organoclorados permite que essas substâncias sejam analisadas por esse método. Inicialmente, foi realizada uma extração em fase sólida para pré-concentrar as amostras. Para a extração em fase sólida (SPE) foram utilizados cartuchos Octadecyl (C-18) 500 mg (J. T. Baker) (United States Environmental Protection Agency, 1984; United States Environmental Protection Agency, 1985)..

A utilização de cartuchos permitiu concentrar a amostra em 100x vezes. A coluna utilizada foi uma coluna de fase normal de fenildimetilpolisiloxano. Após a extração em fase sólida a amostra foi resolubilizada em n-hexano e injetada no cromatógrafo. As cinco amostras de água foram extraídas seguindo o procedimento: 1) condicionamento do cartucho com 2x5 mL de metanol a um fluxo de 10

mL/min.; 2) condicionamento do cartucho com 10 mL de água deionizada a um fluxo de 10 mL/min.; 3) inserção de 1000 mL de amostra de água no cartucho SPE, mantendo-se o fluxo a 10 mL/min.; 4) lavagem do cartucho com 10 mL de água deionizada; 5) secagem do cartucho sob vácuo, por 20 min, para eliminar os traços de água; 6) eluição do cartucho com 5 mL de acetato de etila – Sigma-Aldrich (sob vácuo) e 7) eluição do cartucho com 5 mL de diclorometano (sob vácuo).

As alíquotas finais foram combinadas (10 mL de eluentes), concentradas por fluxo de nitrogênio (N₂) à secura e o volume ajustado com 1 mL de n-hexano Sigma-Aldrich sendo, em seguida, submetidas à análise por HRGC/ ECD (Cromatografia Gasosa de Alta Resolução acoplada à Detector por Captura de Elétrons.) (United States Environmental Protection Agency, 1984; United States Environmental Protection Agency, 1985).

3.1.2 Preparação e síntese para a funcionalização da biomassa lignocelulósica

3.1.2.1 Pré-tratamento da biomassa de milho

A biomassa lignocelulósica de milho *in natura* foi seca, moída em moinho comercial e, em seguida deslignificada parcialmente por tratamento alcalino. O tratamento alcalino é chamado mercerização e, consiste em submeter a biomassa celulósica e fibrosa em solução de hidróxido de álcali forte (normalmente, NaOH ou KOH). As concentrações variam de 2 a 18% (m/m). Esse método é o mais conhecido quando se pretende deixar uma fibra vegetal mais elástica, mais porosa e, com menores diâmetros de poros e menor higroscopicidade. Além de remover impurezas, extrativos e ceras, que podem alterar a sorção de espécies químicas, Bisanda (2000) afirma que boa parte da lignina é removida. Na forma iônica, a lignina confere a coloração alaranjada à solução. Além da reação, acredita-se que boa parte da celulose e da hemicelulose reagem com a hidroxila como mostrado na equação 1:



Esse tratamento por álcali pode permitir o acesso aos

grupos funcionais de interesse e, facilitar a reação com estes e até de outros acoplantes funcionais, visto que a formação de cargas na celulose pode disponibilizar maior reatividade química. Segundo Yang et. al. (2000) apud Li, Mai e Ye (2000), entretanto, há uma pequena redução nas propriedades mecânicas, por exemplo, resistência à tensão.

A amostra foi pesada em balança analítica e submetida ao pré-tratamento alcalino com NaOH (99,8% Dinâmica) na concentração 0,5% aquecido em banho-maria (**Figura 16A**) à 80°C por 15 minutos (PIGOSSO & SIMONETI, 2019). Após esta etapa a biomassa pré-tratada (**BPT**) foi neutralizada com água destilada até que a solução resultante da lavagem estivesse no intervalo de pH de 6,0 a 7,0. Então BPT foi seca (**Figura 18B**) em estufa durante 5h a 80°C e armazenada em dessecador com sílica gel/dissecante, isento de umidade.

Figura 18. Pré-tratamento alcalino sob aquecimento à 80°C (A) e biomassa pré-tratada sendo armazenada (BPT)/palha de milho.



Fonte: O autor.

2.1.2.4 Funcionalização da BPT

As amostras de BPT foram preparadas e funcionalizadas para contornar as limitações de solubilidade da biomassa lignocelulósica. Os procedimentos foram adotados para abertura das fibras e disponibilização dos grupos funcionais hidroxilas e outros da lignina para a realização da derivação e/ou funcionalização química com a introdução dos grupos acetila.

A acetilação é um processo de esterificação onde a

fibra é submersa em solução de ácido acético concentrado, com ácidos fortes (como o H_2SO_4) e anidrido acético como reagente e catalisador. O processo é mais eficaz em fibras previamente mercerizadas, devido a formação do íon celulósico. A reação de acetilação do processo é, segundo Martins (2001) é mostrada na equação 2:



nas condições/presença de $= (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ (conc.)

O processo da acetilação e introdução de grupos acetilas, além da funcionalização, que ocorre nas fibras de celulose e porções de lignina tende ainda a reduzir a sorção por água, mais que as fibras parcialmente mercerizadas, visto que a função éster é menos polar que a função álcool.

A vantagem do procedimento é o baixo custo de ácido acético, simplicidade do tratamento e facilidade do processo de funcionalização em hidroxilas, em relação a

outros tratamentos. Rosa (2004) mostra que a esterificação melhora a estabilidade dimensional das fibras, a conservação e a compatibilidade até com matrizes termoplásticas. O anidrido acético pode também participar da reação como reagente do processo de esterificação e, permitir ganhos de eficiência no processo de funcionalização/acetilação.

As modificações sobre a matriz lignocelulósica permitem que outras funções orgânicas que estejam na superfície das fibras ou nas porções de lignina restante (biomassa lignocelulósica) possa conferir propriedades diferenciais ao material adsorvente e que ofereça disponibilidade de sítios de adsorção para diferentes espécies químicas na matriz lignocelulósica funcionalizada ou não funcionalizada (KAWASHIMA, 2019; SANTOS et, al, 2019).

Para a funcionalização/acetilação inicial, pesou-se 25g da biomassa pré-tratada (**BPT**) parcialmente deslignificada e adicionou-se em um béquer 200 mL de ácido acético. A mistura foi agitada manualmente por 30 minutos. Adicionou-se 0,1 mL de H₂SO₄ (conc.- Sigma-

Aldrich) concentrado com agitação durante 25 minutos. Após isso a mistura foi filtrada e, ao filtrado foram adicionados, em cada uma das 4x amostras, 100, 150, 200 e 250 mL de anidrido acético respectivamente. Após esta etapa de adição de quantidades diferenciais, o filtrado foi retornado ao recipiente contendo a celulose e agitado por mais 30 minutos e deixando a solução em reação por repouso por 24h (**Figura 19**).

Figura 19. Repouso da síntese após a adição de anidrido acético originando as amostras AC100; AC150; AC200 e AC250 da esquerda para a direita.



Fonte: O autor.

Posteriormente à este período, a mistura foi precipitada em meio aquoso e filtrada (**Figura 20**) e seca à 50°C em estufa por 5 horas e armazenada em local sêco (FERREIRA et al, 2010).

Figura 20. Precipitação e filtragem do acetato de lignocelulose sintetizados por diferentes concentrações de anidrido acético.



Fonte: O autor.

2.1.2.5 Determinação do Nível de Substituição (NS) na BPT

Após a funcionalização da BPT foram determinados o nível de substituição (NS). A técnica utilizada é descrita: Em 0,1g de triacetato de celulose (adsorvente lignocelulósico funcionalizado) foram adicionados 5,0mL de NaOH padronizado (0,25M) e 5,0mL de etanol (C₂H₆O p.a - Dinâmica) . Depois de 24h, foram adicionados ao sistema 10,0mL de HCl (0,25M) (Sigma-Aldrich). Após 30 minutos, a mistura foi titulada com NaOH (99,8% - Dinâmica), que foi padronizado previamente com biftalato de potássio e, como indicador, foi usado indicador fenolftaleína. De acordo a **equação 3** pode-se realizar a determinação percentual dos grupos acetis introduzidos no material lignocelulósico (BPT).

$$\%GA = \frac{[(Vb_i + Vb_t)\mu_b - (V_a \cdot \mu_a)]M \cdot 100}{m_{ac}}$$

(3)

Equação 3. Cálculo do percentual de substituição de grupos acetis.

Onde: % GA é o percentual de grupos acetis, Vbi é o volume de NaOH padronizado (0,25M) adicionado no início da determinação, Vbt é o volume de NaOH

padronizado (0,25M) gasto na volumetria, u_b é a concentração do NaOH em mol L^{-1} , V_a é o volume de HCl adicionado, u_a , sua concentração, M é a massa molecular dos grupos acetis e mac é a massa da biomassa lignocelulósica contendo os grupos acetis (SANTOS et al, 2019).

Assim, a porcentagem de grupos acetil (% GA) foi determinada de acordo com Ferreira Júnior et al. (2010). Sabendo que o triacetato de celulose comercial possui, em média, um GS = 2,88 correspondente a 43,5% de grupos acetil, o GS foi determinado por proporcionalidade.

3.1.2.4 Caracterização do acetato de lignocelulose (ALC) via espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

A caracterização das matrizes de acetato de lignocelulose (ALC) produzidas é importante para análise da composição do material após a síntese de acetilação da BPT. A conversão dos grupos funcionais (-OH) em (-AcOOH) pode determinar o rendimento da síntese.

As matrizes ALC produzidas foram analisadas via Espectro de infravermelho por transformada de Fourier com detecção fotoacústica na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} com uma média de varredura de 128 em um espectrofotômetro Thermo Nicolet Nexus 670, Thermo Scientific, Waltham, MA, EUA. Antes das análises o equipamento foi purgado com ar comprimido seco para remoção da água e CO_2 e a célula fotoacústica foi purgada com gás hélio.

A amostra em pequena quantidade foi liofilizada e transferida para o suporte de amostras do equipamento e iniciado o procedimento. A presença de água nas amostras pode causar interferência no sistema espectral através da sobreposição de picos (PONTES, et al., 2019).

Os dados obtidos foram tratados no *software Origin-pro2016* para a elaboração do espectro de infravermelho.

3.1.3 Experimentos de adsorção de metais tóxicos em ALC

Para realizar os ensaios de adsorção com o

adsorvente ALC foram adicionados 50 mg de ALC em 30 mL de solução padrão de Pb e Cd (Sigma-Aldrich) de concentração $0,0629 \text{ mg L}^{-1}$. As amostras nas quais os ALC com diferentes NS foram submetidas à análise de espectroscopia de absorção atômica. Após a adição de ALC, as amostras foram agitadas à 150 rpm para simular o movimento da vazão dos rios da B.H.I e melhorar o contato da espécie alvo para os sítios de adsorção dos ALCs (JIANCHUA, et al., 2020)

Após 3h de agitação, uma alíquota do sobrenadante foi separada e submetida à uma nova determinação a fim de detectar a redução dos níveis de metais para análise da capacidade dos adsorventes (JIANHUA, et al., 2020).

3.1.4. pH ponto de carga zero (pH_{pzc})

Para a determinação do pH_{pzc} foi adotada uma simulação utilizando o ALC. Pesou-se 50 mg de cada amostra de ALC com diferentes NS. Realizada a pesagem, mediu-se, com o auxílio de uma proveta, 50 mL de água deionizada e transferiu-se à ependorfs de 100 mL. Esses

ependorfs foram submetidos ao ajuste de pH para os pHs 2,04; 2,99; 3,98; 5,00; 5,98; 7,02; 8,01; 9,00; 10,00; 11,04; 12,03. Durante o experimento para determinação do pH_{pcz} utilizou-se a metodologia de 11 (onze) pontos de pH. Todos os ajustes foram realizados em triplicata para maior precisão na medida. Adicionou-se os 50 mg do ALC pesado, nos ependorfs com pHs ajustado minuciosamente a fim de evitar o isolamento das partículas de ALC na tampa do recipiente. Após a adição, os frascos foram submetidos à centrifugação à 50 rpm durante 24 horas à 25°C. O ajuste de pH foi realizado com uma solução 0,25 mol.L⁻¹ de HCl e NaOH, ambos da marca Sigma-Aldrich. (FREITAS; CAMARA & MARTINS, 2015).

Posteriormente, os frascos foram retirados do agitador e levados para análise de pH. Os dados foram coletados e tratados, realizando a média entre as triplicatas e plotando o gráfico utilizando a equação da reta para determinação do pH_{pcz} (FREITAS; CAMARA & MARTINS, 2015).

4. RESULTADOS & DISCUSSÃO

As análises físico-químicas, adsorção e cromatográficas para a caracterização das amostras de água e solo, BPT e ALCs foram realizadas. As caracterizações dos adsorventes lignocelulósicos (ALCs) com diferentes graus de substituição permitiu avaliar o comportamento dessa matriz celulósica parcialmente deslignificada e funcionalizada como um adsorvente para metais.

As caracterizações são importantes para observar o comportamento e capacidade da biomassa lignocelulósica funcionalizada ou não funcionalizada nas diferentes condições experimentais para simular as condições ao longo da bacia hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I).

Os resultados foram obtidos e comparados as legislações ambientais vigentes quando às concentrações permitidas pelas legislações. Na **Tabela 2** são mostrados os resultados encontrados. Estes foram repetidos e tratados estatisticamente.

Tabela 2. Determinação dos principais parâmetros físico-químicos nas amostras de água da B.H.I. Fonte: O autor.

AMOSTRA*	Acidez total (mg/L)	Acidez C. (mg/L)	Alcalinidade (mg/L)	Cloro (mg Cl/l/L)	Dureza total. (mg/L)	Dureza (ppm)		Oxigênio C. (mg/L)	pH
						mg Ca ²⁺ /L	mg Mg ²⁺ /L		
PAA1-IVI	4,0	3,0	18,0	2,84	8,0	6,0	1,68	12,7	5,6
PAA2-NHS	6,0	4,0	18,0	2,84	8,0	4,0	3,36	16,2	5,5
PAA3-GLO	4,0	1,0	18,0	2,13	8,0	4,0	3,36	16,2	5,5
PAA5-ITA	2,0	0	20,0	2,13	18,0	12,0	5,04	19,6	4,5
PAA6-MAR	2,0	0	40,0	2,13	40,0	8,0	26,88	19,5	4,7

* **PAA1-IVI:** Ponto de amostragem 1 (um) localizado no município de Ivinhema; **PAA1-NHS:** Ponto de amostragem 2 (dois) localizado no município de Novo Horizonte do Sul; **PAA3-GLO:** Ponto de amostragem 3 (três) localizado no município de Glória de Dourados; **PAA5-ITA:** Ponto de amostragem 5 (cinco) localizado no município de Itaporã; **PAA6-MAR:** Ponto de amostragem 6 (seis) localizado no município de Maracaju;

As caracterizações físico-químicas das amostras de água coletadas ao longo da BHI, BPT e ALCs permitiu identificar metais e organoclorados.

O comportamento dos adsorventes (ALCs) foram realizados para o intervalo de adsorção mais favorável pela determinação do pH ponto de carga zero ou ponto isoelétrico (pH_{pcz}); esta determinação permitiu a análise do comportamento dos ALCs por determinação das cargas superficiais no processo adsorptivo.

Os pHs das amostras de água e solo compreenderam-se no intervalo de 4 a 6. Assim, levando em consideração a influência sazonal, os experimentos foram realizados nessa faixa de pH. Na determinação da capacidade do adsorvente foram escolhidos os pHs de 4,0; 5,0 e 6,0; no intervalo de pH das amostras coletadas.

O pH de corpo hídrico pode sofrer variações em razão das condições climáticas e pluviométricas, em complemento pode-se também citar a quantidade de matéria orgânica nos ambientes bentônicos, composição mineralógica do solo e ação antropológica e pressões que os ambientes são submetidos. Todos esses fatores podem variar e influenciar as diferentes estações do ano. Pode-se, por exemplo, mostrar que as atividades agrícola pode ser mais intensa na preparação do solo ou aplicação de defensivos agrícolas

ou até as condições climáticas e pluviosidade variar. Todos estes fatores podem influenciar na aplicação do produto e nas condições do meio.

4.1 Determinação de metais em amostras de água da B.H.I

Os metais foram determinados em amostras de água coletadas e comparados as legislações vigentes, Resolução CONAMA n°420/2009 e Deliberação CECA n°036/2012. Os pontos de amostragem nos corpos hídricos avaliados **PAA1-IVI**: Ponto de amostragem 1 (um) localizado no município de Ivinhema; **PAA1-NHS**: Ponto de amostragem 2 (dois) localizado no município de Novo Horizonte do Sul; **PAA3-GLO**: Ponto de amostragem 3 (três) localizado no município de Glória de Dourados; **PAA5-ITA**: Ponto de amostragem 5 (cinco) localizado no município de Itaporã; **PAA6-MAR**: Ponto de amostragem 6 (seis) localizado no município de Maracaju que apresentaram concentrações superiores a legislação foram: Bário (Ba) e Chumbo (Pb) que estão fora das especificações (ver **Tabela 3**). Pode-se perceber que no ponto PAA6-MAR, de acordo com o item 2.2.1.1 foi detectada a maior concentração de Pb e no ponto PAA5-ITA (P5) a menor concentração. As intensas atividades agrícolas nessas regiões contribuem para com as altas concentrações dos poluentes. A

disposição indevida de resíduos sólidos pode ser protagonista na alta concentração de Pb encontrada. Como mencionado anteriormente, o Pb provém principalmente de ligas metálicas e baterias dispostas incorretamente em ambientes próximos aos corpos hídricos (VIANA et al., 2021).

Pode-se perceber que a ação antropológica ocorre na B.H.I onde solo e corpos hídricos são submetidos a processos de maiores impactos ambientais e os processos naturais de reciclagem ou remediação não são suficientes para conter os riscos ambientais decorrentes desses poluentes. Nos municípios de Maracaju e Itaporã, os corpos hídricos são visivelmente mais sucintos à contaminação. Isso pela ausência de mata ciliar que confere barreira protetiva aos ambientes bentônicos, fentônicos e plantônicos.

As concentrações detectadas de metais precisam ser reduzidas e, neste aspecto, novos produtos e tecnologias são justificadas para a redução dos impactos ambientais como uma contribuição para redução de riscos e impactos ambientais dos poluentes na (micro)biota como parte da remediação ambiental para reduzir ou anular os efeitos nocivos de espécies tóxicas ou contaminantes no meio ambiente.(AKINDELE et al., 2020).

Tabela 3. Concentrações de metais tóxicos nos pontos de coleta P1, P2, P3, P4 e P5 que respectivamente representam: **PAA1-IVI:** Ponto de amostragem 1 (um) localizado no município de Ivinhema; **PAA1-NHS:** Ponto de amostragem 2 (dois) localizado no município de Novo Horizonte do Sul; **PAA3-GLO:** Ponto de amostragem 3 (três) localizado no município de Glória de Dourados; **PAA5-ITA:** Ponto de amostragem 5 (cinco) localizado no município de Itaporã; **PAA6-MAR:** Ponto de amostragem 6 (seis) localizado no município de Maracaju; (média e desvio padrão) de afluentes e sub-afluentes distribuídos ao longo da Bacia Hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I), Mato Grosso do Sul, Brasil.

M	P1	P2	P3	P4	P5	L1	L2
				(mg.L ⁻¹)			
Cd	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500	0,0100
Pb	0,0454±0,07	0,0749±0,046	0,0681±0,0034	0,0313±0,0028	0,0952±0,0094	0,0100	0,0330
Zn	0,0213±0,0007	0,0225±0,0003	0,0226±0,0002	0,0100*	0,0346±0,0007	1,0500	5,0000
Fe	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	2,4500	5,0000
Mn	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,4000	0,5000
Ni	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0200	0,0250
Cu	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	0,0500*	2,0000	0,0130
Cr	0,0300	0,0300	0,0320±0,0240	0,0371±0,0312	0,0300*	0,0500	0,0500
Na	6,7338±0,0171	7,0234±0,0500	8,3607±0,0243	12,1401±0,0236	8,2124±0,0379	-	-
K	3,3001±0,1569	2,1432±0,1207	2,0844±0,1000	2,5726±0,2105	2,1043±0,1327	-	-
Al	0,01000	0,1000	0,5030±0,0121	0,5345±0,1210	0,6264±0,1816	3,5000	0,2000
Ca	3,2000±0,0096	3,2000±0,0269	2,4501±0,0163	19,1250±0,1656	10,6231±0,0683	-	-
Mg	0,4213±0,0023	0,3241±0,0010	0,3451±0,0010	3,7231±0,0519	1,9212±0,0199	-	-

Ba	3,1324±0,3831	2,9144±0,2410	3,3758±0,2639	4,2288±0,1794	3,8219±0,4346	0,7000	0,7000
Hg	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0001*	0,0100	0,0020
C.o	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0200*	0,0700	0,0200

Legenda: Pn: Pontos de coletas de acordo com as localidades discriminadas no item 2.2.1.1.; **L1:** Resolução CONAMA N°420/2009; **L2:** Deliberação CECA N°036/2012.

Fonte: O autor.

Na região do PAA5-ITA (P4/Itaporã-MS) foi detectada a maior concentração de Bário (Ba). Entretanto, o resultado para concentração de Ba compreende um desvio padrão relativo (DPR) de 12 a 25% em todos os pontos, enquanto para Chumbo (Pb) e Cromo (Cr) o DPR foi menor que 5% para todas as replicatas.

A região do ponto PAA5-ITA, dentre as demais regiões de coleta de amostra, era a que visivelmente apresentava problemas erosivos como mostrado na Figura 13C. A erosão e a declividade do terreno pode promover o arraste de substâncias para o leito dos corpos hídricos. Este processo de fragilização do solo pode ocorrer e intensificar por falta de material orgânico e argilas no solo, e que são adsorventes naturais presentes no solo e, podem auxiliar na estabilidade, fertilidade e contenção dos poluentes no solo.

A biotoxicidade de metais como Ba, Pb e Cr em ambientes bentônicos é sempre um fator de comprometimento ambiental. Esses elementos são considerados não essenciais, e podem bioacumular nos organismos dos sistemas aquáticos e, causar impactos ambientais no corpo hídrico como fauna e flora que os cercam e afetar a saúde de humanos (AKINDELE et al., 2020).

Por outro lado, elementos essenciais para a (micro)biota como Cobre (Cu), Ferro (Fe) e Zinco (Zn) não devem ser desconsiderados

quando em altas concentrações, simplesmente por serem micronutrientes e terem funções biológicas importantes para o ambiente.

A ecotoxicologia pode descrever estes micronutrientes e impactos, mesmo sendo essenciais, podem ser bioacumulativos, ou seja, o excesso dos metais no meio bentônico sempre é um risco e pode potencializar danos nos ambientes aquáticos e terrestres.

As concentrações de Ba e Pb estão fora das especificações dispostas pelas legislações ambientais CONAMA nº420/2009 e Deliberação CECA nº036/2012 aumentam o risco de impacto ambiental na bacia hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I). As legislações ambientais determinam procedimentos para remediação/reparo de danos ambientais causados por essas e outras substâncias tóxicas.

4.2 Determinação de defensivos agrícolas organoclorados em amostras de água da B.H.I.

A presença do defensivos agrícolas é sempre um fator de risco em ambientes bentônicos. Além de comprometer o equilíbrio de plantas e da biota aquática pode alcançar os humanos através do consumo de plantas e animais dos ambientes contaminados ou até pelo consumo e utilização da água nas atividades agrícolas.

Na **Tabela 4** pode-se observar que para quase todos os pontos das regiões avaliadas há contaminação ativa e os valores estão fora da especificações indicada pelas legislações ambientais.

Tabela 4. Quantificação de agroquímicos organoclorados nas amostras de água da B.H.I nos pontos P1, P2, P3, P4 e P5 que respectivamente representam: **PAA1-IVI:** Ponto de amostragem 1 (um) localizado no município de Ivinhema; **PAA1-NHS:** Ponto de amostragem 2 (dois) localizado no município de Novo Horizonte do Sul; **PAA3-GLO:** Ponto de amostragem 3 (três) localizado no município de Glória de Dourados; **PAA5-ITA:** Ponto de amostragem 5 (cinco) localizado no município de Itaporã; **PAA6-MAR:** Ponto de amostragem 6 (seis) localizado no município de Maracaju; (média e desvio padrão) de afluentes e sub-afluentes distribuídos ao longo da Bacia Hidrográfica do rio Ivinhema (B.H.I), Mato Grosso do Sul, Brasil.

Amostras	HCB	Dieldrin	Endosulfan Alfa	Endosulfan Beta	Endosulfan Sulfato	Aldrin	Heptaclor	DDT
P1	0,235 ±0,007	0,385±0,007	0,285±0,007	0,355±0,007	0,450±0,000	0,120±0,000	0,355±0,007	0,33±0,000
P2	0,255±0,007	0,390±0,000	0,295±0,007	0,365±0,007	0,455±0,007	0,135±0,007	0,360±0,000	0,345±0,007
P3	0,250±0,000	0,410±0,000	0,285±0,007	0,355±0,007	0,455±0,007	0,125±0,007	0,345±0,007	0,325±0,007
P4	0,195±0,007	0,375±0,007	0,265±0,007	0,325±0,007	0,425±0,007	0,105±0,007	0,315±0,007	0,305±0,007
P5	0,305±0,007	0,415±0,007	0,310±0,000	0,405±0,007	0,475±0,007	0,155±0,007	0,385±0,005	0,375±0,007
L1	1,0000	0,0300	0,2200	0,2200	0,2200	0,0300	1,0000	2,0000
L2	0,0065	0,0300	0,2200	0,2200	0,2200	0,0300	0,0300	1,0000

Legenda: Pn: Pontos de coletas de acordo com as localidades discriminadas no item 2.2.1.1; **L1:** Resolução

CONAMA n°420/2009; **L2:** Deliberação CECA n°036/2012. **Fonte:** O autor.

A efetividade dos poluentes é sempre um fato preocupante. As metodologias de remediação indicada na Resolução Conama nº 420/2009 orienta o isolamento da área para posterior remediação. Fato que deixaria a área de produção agrícola inativa com impactos sócio-econômicos para estas populações e entorno.

Neste aspecto, pode-se propor a utilização do produto funcionalizado (ALCs) para a sorção/adsorção desses poluentes como parte das estratégias de contenção e remediação. A complexação ou contenção dos poluentes encontrados é promissora devido as concentrações relativamente baixas encontrados e devido a simplicidade do adsorvente e custos-benefícios.

A possibilidade de realizar a remediação ou parte dela da área afetada ao mesmo tempo em que se produz e utiliza resíduos da atividade agroindustrial e tecnologias simples e de baixo custo para cobertura ou incorporação dos produtos no solo pode ser uma vantagem adicional.

Nesta etapa de aplicação dos ALCs (resíduo lignocelulósico funcionalizado por grupos acetilas) no solo e águas fluviais da B.H.I para retenção e redução da concentração dos poluentes pode ser mostrados e/ou comparados nas **Tabelas 3 e 4**.

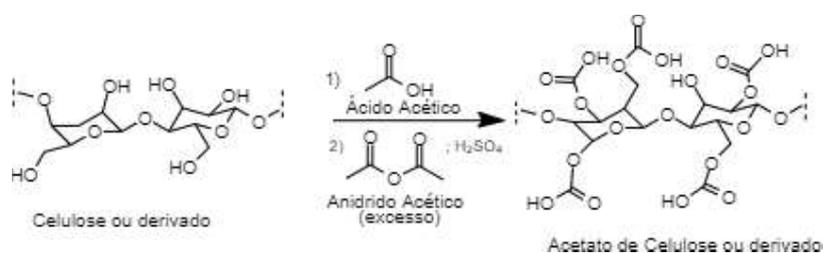
Os ALCs funcionalizados com grupos acetilas em condição

experimental possuem potencial para adsorção/contenção dos poluentes. Entretanto, a efetividade não pode ser demonstrada nos experimentos de complexação/adsorção em amostras de organoclorados, mas o foram em amostras de metais. A análise mostrou que estudos mais recentes demonstraram que a aplicação dos ALCs pode ser realizada sazonalmente *in situ* ou distribuídos em espaço/ambiente que simule as condições da atividade agrícola por distribuição superficial ou até na incorporação dos ALCs no calcareamento ou na distribuição dos fertilizantes ou outros insumos agrícolas.

4.3 Síntese e caracterização dos ALCs

Os ALCs a diferentes densidades de grupos carboxilas foram sintetizado por acetilação direta sob catálise por H_2SO_4 (**Figura 21**) foram realizadas e caracterizado para a determinação do nível de substituição (NS) nas hidroxilas do material lignocelulósico (lignina, celulose e hemicelulose). Os diferentes níveis de substituição podem produzir produtos com características mais adequadas para demandas nas áreas de produção e a custos diferenciados com matrizes lignocelulósicas parcialmente deslignificadas.

Figura 21. Mecanismo de síntese dos ALCs em sítios com grupos (OH-) de derivados de celulose.



Fonte: O autor.

4.3.1 Determinação do grau de substituição (NS) dos ALCs

Os resultados das titulações (**Tabela 5**) mostraram que de acordo com o método descrito em Santos et, al, 2019, foi possível determinar o nível de substituição (NS) dos grupos acetis nas 4 amostras de acetato de lignocelulose sintetizado (ALCs).

Tabela 5. Volumetria de determinação dos níveis de substituição da

AC. Legenda: Vn: Volume gasto na volumetria & NS: Nível de substituição do AC.

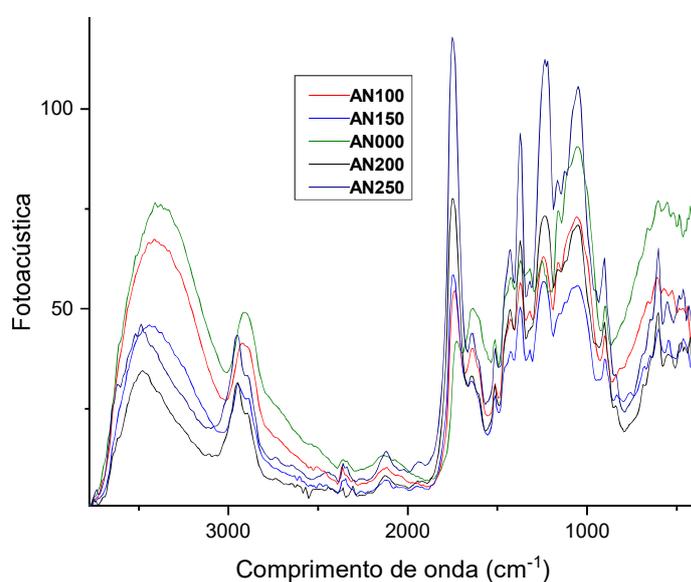
Amostra	V1(mL)	V2(mL)	V3(mL)	NS
AN100	3,45	3,40	3,40	4,69
AN150	3,75	3,70	3,75	5,11
AN200	4,15	4,15	4,25	5,73
AN250	4,90	4,90	4,90	6,71

Os níveis de substituição (NS) representam quantos anéis foram totalmente substituídos a cada repetição. Como por exemplo na amostra AN200, a cada 10 dímeros, todos estão substituídos com cerca de 4,69 grupos acetis.

4.3.2 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos grupos funcionais na superfície dos ALCs foram realizadas em complemento a volumetria para determinar o NS. As matrizes lignocelulósicas parcialmente deslignificadas foram produzidas e analisadas por FTIR. Os resultados obtidos mostraram que há concordância entre as duas técnicas de caracterização do adsorvente e, estas se complementam.

Figura 22. Espectro de infravermelho (IR ou FTIR) do acetato de lignocelulose (ALCs) sintetizado por diferentes volumes de anidrido acético e graus de substituição (NS).



Fonte: O autor.

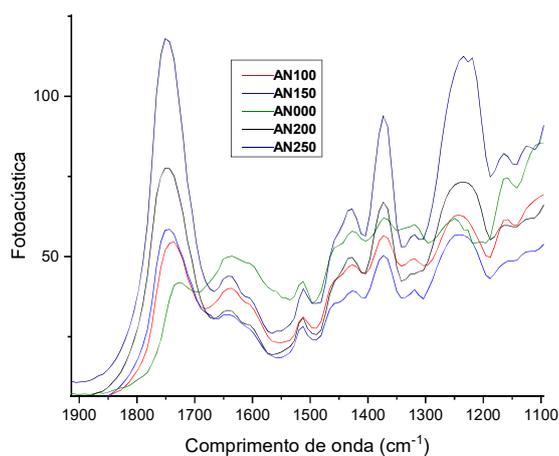
A intensidade de um pico refere-se à proporção dos grupos funcionais em relação ao nível de substituição. Na **Figura 21**, é mostrado que a síntese consiste na substituição dos grupos (-OH) por grupos acetilas ou carboxilas (R-AcOOH). Se observarmos a Figura

22, pode-se perceber que a amostra AN000, por exemplo, detém uma maior intensidade na região de 2700 a 3700 cm^{-1} e menor intensidade na região de 1500 a 2000 cm^{-1} enquanto a amostra AN250 possui exatamente a relação inversa (FENG, et al., 2013).

Em AN000 não há funcionalização via acetilação, ou seja, esta amostra possui exclusivamente grupos hidroxilas (OH) estruturais que interagem no infravermelho na faixa de 3500 cm^{-1} . Entretanto, pode-se observar que o aumento do volume de anidrido acético adicionado confere, gradualmente, aumento na intensidade dos picos entre 1500 e 2000 cm^{-1} , faixa na qual é característica da ligação C=O (característico de carbonilas). A **Figura 23** mostra a melhor resolução e intensidade na faixa de interação das carbonilas do acetato de lignocelulose (ALC).

O trabalho realizado por Feng, et al em 2013 é concordane com nosso trabalho e mostra que

Figura 23. Região de interação da ligação “C=O” dos grupos acetis do acetato de lignocelulose (ALC) (ver **Figura 22**).



Todas essas evidências experimentais estão de acordo com a determinação dos grupos funcionais acetilas por volumetria, onde, o volume de anidrido acético utilizado na síntese é diretamente proporcional aos níveis de substituição (NS).

4.3.3 Determinação do pH_{ponto de carga zero} (pH_{pcz}) dos BPT e ALCs

As diferentes condições experimentais mostraram que os

biossorventes possuem pH_{pcz} diferentes, mas estão próximos. Através dos dados observados percebeu-se que quanto maior o Nível de Substituição (NS) menor o PCZ.

Na **Tabela 6** observa-se a aplicação do método de 11 pontos em triplicata (3x) para a determinação do pH_{pcz}. O pH inicial de trabalho é a média da triplicata (pH_{final} médio) e Δ pH.

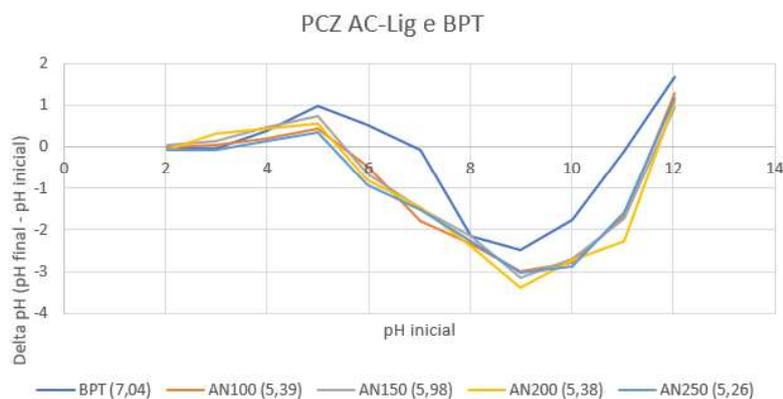
Tabela 6. Parâmetros da determinação do pH_{pcz} para BPT e ALCs.

AMOSTRA	pH inicial	pH final (MÉDIA)	Δ pH
BPT	2,04	2,02	-0,02
AN100		2,02	-0,02
AN150		2,1	0,06
AN200		1,96	-0,08
AN250		1,96	-0,08
BPT	2,99	2,95	-0,04
AN100		3,04	0,05
AN150		3,14	0,15
AN200		3,3	0,31
AN250		2,92	-0,07
BPT	3,98	4,36	0,38
AN100		4,17	0,19
AN150		4,46	0,48
AN200		4,41	0,43
AN250		4,12	0,14
BPT	5,00	5,99	0,99
AN100		5,43	0,43
AN150		5,75	0,75
AN200		5,55	0,55
AN250		5,35	0,35
BPT		6,51	0,53

AN100	5,98	5,51	-0,46
AN150		5,31	-0,66
AN200		5,18	-0,79
AN250		5,06	-0,91
BPT	7,02	6,96	-0,06
AN100		5,24	-1,78
AN150		5,54	-1,48
AN200		5,55	-1,47
AN250	5,51	-1,51	
BPT	8,01	5,85	-2,16
AN100		5,68	-2,33
AN150		5,86	-2,15
AN200		5,61	-2,4
AN250	5,74	-2,27	
BPT	9,00	6,52	-2,48
AN100		6,02	-2,98
AN150		5,84	-3,16
AN200		5,6	-3,4
AN250	5,97	-3,03	
BPT	10,00	8,24	-1,76
AN100		7,21	-2,79
AN150		7,3	-2,7
AN200		7,26	-2,74
AN250	7,11	-2,89	
BPT	11,04	10,95	-0,09
AN100		9,37	-1,67
AN150		9,3	-1,74
AN200		8,77	-2,27
AN250	9,46	-1,58	
BPT	12,03	13,71	1,68
AN100		13,31	1,28
AN150		12,98	0,95
AN200		13,11	1,08
AN250	13,19	1,16	

O pH_{pcz} foi determinado de acordo com o método dos 11 pontos (FREITAS et al., 2015). Os dados de ΔpH , pH final e pH inicial são utilizados para análise do comportamento dos ALCs. Os pHs (inicial e final) são obtidos e mostrados na **Figura 24**. Percebeu-se que os materiais com maiores níveis de substituição possuem pH_{pcz} menores, com exceção do AN100. Enquanto a BPT, sem substituição ou nível de substituição igual a zero pode-se observar um pH_{pcz} superior aos materiais funcionalizados por grupos acetilas, ALCs.

Figura 24. Determinação do pH_{pcz} do BPT e acetato de lignocelulose (ALCs) por potencial hidrogeniônico (pH).



A determinação do pH_{pcz} permite conhecer o perfil adsorptivo dos materiais ALCs e análise da adsorção para cargas e interação com as espécies do meio. Quanto um material é imerso em uma solução de pH menor que o pH_{pcz} , a superfície do material é carregada positivamente conferindo uma preferência de interação com substâncias aniônicas. Nas soluções acima do pH_{pcz} , o material adquire carga negativa conferindo ao ALCs carga negativa e, preferência por interação via eletrostática por cátions do meio (RIBEIRO et al., 2011). Estes resultados mostraram que os ALCs podem ser avaliados como adsorventes nos pHs 4,0; 5,0 e 6,0 com as soluções aquosas de Pb e Cd.

4.3.4 Aplicação de BPT e ALCs em soluções de Pb e Cd

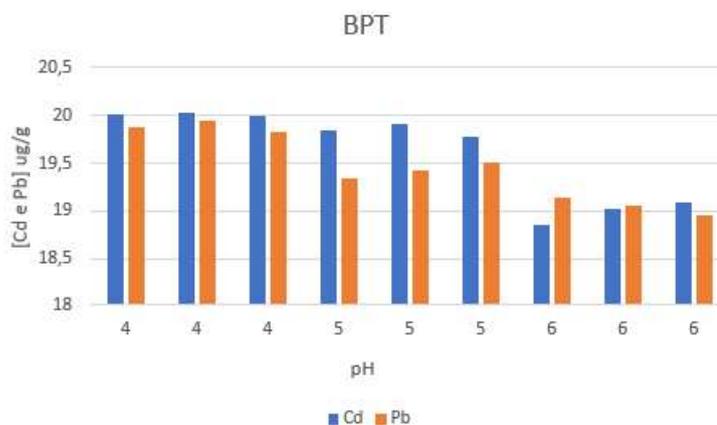
Segundo Ribeiro et al. 2011, os materiais adsorventes em soluções com pH abaixo do pH_{pcz} possuem uma preferência de complexação com espécies negativamente carregadas. Na simulação adsorptiva nos pHs 4,0; 5,0 e 6,0, pode-se observar a redução de concentração de metais em solução de maiores pHs de acordo com a **Tabela 7**.

Tabela 7. Capacidade de complexação de Pb e Cd por BPT e ALCs em μg de metal por g de material adsorvente. (BPT); **ALC 10 A** (acetado de lignocelulose sintetizado com 100 mL de anidrido acético e **ABC**: Triplicata.

	pH					
	4,0		5,0		6,0	
	Cd	Pb	Cd	Pb	Cd	Pb
	$\mu\text{g/g}$					
BPT A	20,01	19,87	19,85	19,34	18,86	19,14
BPT B	20,03	19,95	19,91	19,42	19,02	19,06
BPT C	19,99	19,83	19,77	19,51	19,09	18,96
ALC 10 A	25,81	24,91	25,67	24,84	25,52	24,69
ALC 10 B	25,73	24,93	25,71	24,79	25,49	24,71
ALC 10 C	25,83	24,88	25,59	24,85	25,55	24,78
ALC 15 A	27,03	27,17	27,98	27,09	27,81	26,99
ALC 15 B	27,11	27,20	27,94	27,11	27,77	27,01
ALC 15 C	27,99	27,16	27,87	27,07	27,85	27,01
ALC 20 A	28,39	27,56	28,49	27,32	27,99	27,04
ALC 20 B	28,45	27,61	28,21	27,43	27,93	27,12
ALC 20 C	28,44	27,61	28,37	27,46	28,11	26,99
ALC 25 A	29,56	28,32	29,32	28,13	28,89	28,08
ALC 25 B	29,67	28,18	29,27	28,15	28,93	28,06
ALC 25 C	29,62	28,24	29,14	28,21	29,01	28,11

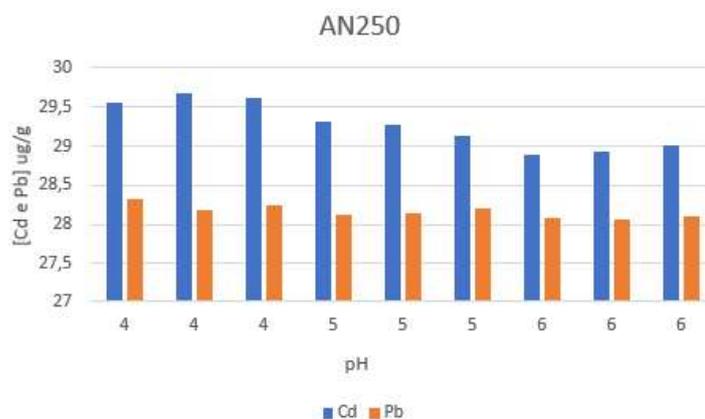
Fonte: O autor.

Figura 25. Adsorção conjunta dos metais Pb e Cd em BPT.



É possível observar que o ALCs AN250, com pH_{pcz} 5,26 teve uma maior preferência de adsorção pelos cátions Pb^{2+} e Cd^{2+} frente à BPT. De acordo com Ribeiro et al., 2011, os cátions são adsorvidos quando o adsorvente está em solução mais básica que o pH_{pcz} . A maior eficiência de adsorção ocorreu em pH 4,0. Pode-se considerar este resultado plausível, e comentar que os metais, provavelmente, interagem com outras substâncias da água, formando complexos negativos para o processo de adsorção em BPT e ALCs. Desse modo, a complexação/adsorção de Cd e Pb pelo material adsorvente ocorreu em menores valores de pHs, por complexação de espécies de carga predominantemente negativa como previsto pela literatura (RIBEIRO et al., 2011).

Aumentando-se o pH, como na **Figura 26**, é possível observar que a adsorção diminuiu. Isso por conta de que os adsorventes por aumento de pH tem uma redução de densidade de carga negativa, que afeta a interação com os íons metálicos que podem estar sofrendo influencia do meio na formação de outras espécies, por exemplo, hidróxidos. A maioria dos metais aprox. pH 6 pode formar estas espécies metálicas. O aumento do pH acima do pH_{pcz} do adsorvente relata que possa haver preferência de adsorção por espécies mais positivas ou cátions (JIANCHUA et al., 2020). No pH_{pcz} a superfície dos adsorventes podem se comportar de forma diversa e, permitir a retenção de inúmeras espécies de menor polaridade ou apolar. Estes valores de pH_{pcz} são encontrados no intervalo de pH 5-6.

Figura 26. Adsorção de Pb e Cd em ALC (AN250).

Estes resultados experimentais com o BPT e ALCs mostraram que pode haver preferência por determinado íon metálico e, mostra a importância do pHs nos processos de adsorção e dessorção de espécies metálicas e não metálicas. Os resultados foram compatíveis com os dados da literatura e, sugerem a importância do solo na indisponibilização e o uso de novos produtos e/ou tecnologias de forma complementar para o efetivo controle desses poluentes tóxicos; principalmente no solo devido a mobilidade das espécies metálicas por processos dessortivos dependentes das variações de pHs (PIERNANGELI, et al, 2005).

Os solos, principalmente, devido ao conteúdo de matéria

orgânica e argilas que são complexantes e adsorventes naturais podem diferir muito entre si com relação à quantidade de Cd, Pb e outras espécies adsorvidas metais e não metais. Entretanto, há uma tendência do processo adsorptivo ser mais pronunciado para metais em valores de pH mais elevados, mas, há possibilidades da ocorrência de microprecipitações dos metais tóxicos na forma de hidróxidos, carbonatos e outros insolúveis para a indisposição e/ou contenção dos metais a partir da disponibilidade e mobilidade.

Neste aspecto, pode-se propor que a indisponibilidade dos íons metálicos tóxicos possa ser realizada pelo solo e complementado com material lignocelulósico (BPT) ou ALCs distribuído superficialmente ou incorporado no solo, preferencialmente. A literatura demonstrou que as reações de adsorção e dessorção de metais em solos são fortemente influenciadas por atributos de superfície e composição de colóides, solução do meio e intervalo de pH.

O estudo de Pierangeli et al. 2005 avaliou o efeito do pH sobre processos de adsorção e dessorção para Cd em amostras de 17 latossolos brasileiros. Os resultados mostraram aumento do processo adsorptivo para Cd de 1,3; 1,7 e 2,2x por elevação do pH de 4,5-5,5, de 5,5-6,5 e de 4,5-6,5, respectivamente. Estes resultados correspondem a uma percentagem de Cd adsorvido de 27% em pH 4,5, 35% em pH 5,5 e 55%

em pH 6,5. O efeito dos atributos dos solos sobre o processo adsorptivo de Cd foi evidenciado em pH 5,5 e 6,5 por meio das correlações entre o elemento Cd e a matéria orgânica, área superficial específica (SE), CTC a pH 7,0 (CTC) e outros teores presentes como caulinita, hematita, Fe₂O₃ e argila, dentre outros atributos. Por outro lado, a adsorção em valores de pH mais elevados não propiciou redução na dessorção do Cd, que situou em torno de 20% para pH 4,5, 40% para pHs 5,5 e 6,5. A baixa proporção de Cd adsorvido por estes latossolos, em menores valores de pH, reforça a necessidade da adoção de estratégias de contenção para o uso ou descarte de resíduos que contêm Cd em áreas agrícolas ou próximas a aquíferos (PIERANGELI et al., 2005).

CONCLUSÃO

O resultados experimentais mostraram que foi possível realizar produzir e realizar as caracterizações físico-químicas em amostras com metais e organoclorados de água e solo da B.H.I. Pode-se evidenciar a presença de metais fora dos padrões legais para metais e organoclorados e, demonstrar a possibilidade do uso de resíduos lignocelulósicos parcialmente desacetilado (BPT) e a síntese do acetato de lignocelulose (ALCs) a diferentes densidades de grupos acetila e graus de substituição que se mostrou linear e proporcional no intervalo de trabalho por procedimentos simples e tecnologias de baixo custo.

A capacidade adsorvente do BPT e ALCs como adsorventes foi demonstrada para os 2 (dois) elementos críticos Cd e Pb nas amostras coletadas na B.H.I no intervalo de pH 4-6 e, os resultados sugerem possa haver competição pelos sítios de adsorção e/ou processos complementares, como a microprecipitação de hidróxidos metálicos que podem afetar o processo de adsorção com diferentes poluentes.

A adsorção de organoclorados não pode ser realizada como previsto. As análise mostraram uma diversidade de

organoclorados nas amostras de água e solo da B.H.I.

Mas, pode-se sugerir o potencial uso do BPT e ALCs na retenção dessas espécies em matrizes lignocelulósicas por diferentes tipos de interações, a partir da análise estrutural dos compostos organoclorados para uma ampla faixa de pHs, incluindo o pH_{pcz} em que não há disponibilidade de carga superficial.

O BPT e ALCs são produtos residuais da agroindústria pouco valorados, mas que podem ser utilizados como adsorventes na contenção de elementos tóxicos/poluentes. Os resultados validam, por outro lado, a técnica de plantio direto que propõe a retenção de água no solo, disponibilidade de material orgânico, reciclo de micro e macronutrientes. O uso conjunto de BPT e ALCs com a capacidade de adsorção dos solos, podem complementar de forma efetiva a indisposição de poluentes como metais e defensivos agrícolas com vista a redução dos riscos em áreas de culturas e/ou áreas próximas aos cursos de água e aquíferos.

REFERÊNCIAS

AHMAD, A., BHAT, A. H., & BUANG, A. (2018). **BIOSORPTION OF TRANSITION METALS BY FREELY SUSPENDED AND CA-ALGINATE IMMOBILISED WITH CHLORELLA VULGARIS: KINETIC AND EQUILIBRIUM MODELING.** *JOURNAL OF CLEANER PRODUCTION*, 171, 1361-1375. 2018.

AKINDELE, E. O.; OMISAKIN, O. D.; ONI, A. O.; ALIU, O. O.; OMONIYI, G. E. & AKINPELU, O. T. **Heavy metal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2020. Disponível em < Heavymetal toxicity in the water column and benthic sediments of a degraded tropical stream - ScienceDirect>.

APHA (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standart methods for the examination of water and wastewater.** 20. ed. (CD), Washington, D. C., 1998.

BARROS, M. F. J.; DE MENEZES, A. J.; PEREIRA, R. V. **FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DE NANOFIBRILAS DE CELULOSE COM HALETO ORGÂNICO E HIDROGENOSULFATO.** Diretoria Acadêmica do ICAQF Prof. Dr. Dário Santos Jr.(Diretor) Prof. Dr. Wagner Luiz Batista (Vice-diretor), p. 33.

BENI, A. A.; ESMAEILI, A. **Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: a review.** *Environmental Technology & Innovation*, v. 17, p. 100503, 2020.

BILAL, M., RASHEED, T., SOSA-HERNÁNDEZ, J. E., RAZA, A., NABEEL, F., & IQBAL, H. (2018). **BIOSORPTION: AN INTERPLAY BETWEEN MARINE ALGAE AND POTENTIALLY TOXIC ELEMENTS—A REVIEW**. *MARINE DRUGS*, 16(2), 65., 2020.

BISANDA, E. T. N. **The Effect of Alkali Treatment on the Adhesion Characteristics of Sisal Fibres**. University of Dar es Salaam, Tanzania, 2000.

BOCARDI, J. M. B.; PLETSCH, A. L.; ROCHA, A. S. & QUINAIA, S. P.. **Physical and Chemical Reference Parameters in Soils of Forest Conservation Units of the Paraná Basin 3**, Brazil. Medianeira: Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Revista Brasileira de Geografia Física v.11, n.01 (2018) 099-113.

CHERUBINI, F.; **The Biorefinery concept: using biomass instead of oil for producing energy and chemicals**. Energy Conversion Management, v. 51, 1412- 1416, 2010.

CHUANG, Y.; JICHENG, S.; WENJING, S. & XIAUNIU, Y. **Treatment of lead contaminated water using synthesized nano-iron supported with bentonite/graphene oxide**. Arabian Journal of Chemistry, 2020. V 13, 3474-3483.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução n 420, 2009**. Diário Oficial da União de 1 de Novembro de 2009. <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=420>. Acesso: Fev. 2021.

DANTAS, A. N.; CORREA, R. X.; MONTEIRO, W. R. LUZ, E. D. M. N.; GRAMACHO, K. P. & LOPES, U. V. **Caracterização de uma população de cacauero para mapeamento de genes de**

resistência à vassoura-de-bruxa e podridão-parda. Fitopatologia brasileira, Rev. 2005. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0100-41582005000400007>>. Acesso em nov 2020.

DONG, H.; DENG, J.; XIE, Y. ZHANG, C.; JIANG, Z.; CHENG, Y.; HOU, K. & ZHENG, G. **Stabilization of nanoscale zero-valent iron(nZVI) with modified biochar for Cr(VI) removal from aqueous solution.** Journal of Hazardous Materials, 2017. V 332, 79-86.

U. S. Environmental Protection Agency (EPA); Organochlorine Pesticides and PCB, Test Method 608: Cincinnati, USA, 1984.

U. S. Environmental Protection Agency (EPA); Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid Solid Extraction and Capillar Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry, Method 525: USA, 1985.

FENG, X.; JIANMING, Y.; TESFAYE, T. DOWELL. F. & DONGHAI, W. **Qualitative and quantitative analysis of lignocellulosic biomass using infrared techniques: A mini-review.** *Applied Energy* – Elsevier 104 (801-809), 2013.

FERREIRA, M. F. **Study of the morphology of asymmetric cellulose acetate membranes produced from recycled agro-industrialresidues: sugarcane bagasse and mango seeds.** Polym. Bul., [s.l.], v.66, n. 3, p.377-389, 11 jul. 2010.

FREITAS, F. B. A.; CAMARA, M. Y. F. & MARTINS, D. F. F. **Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na remoção de contaminantes em soluções aquosas.** ERQ – Encontro Regional de Química. *Blucher Chemistry Proceedings*, V 3, n1, 2015.

GALVÃO, D. F. & GOMES, R. R. S. **The separation**

processes by membrane sand their use in the treatment of industrial effluents of the dairy industry: literature review. Rev. Inst. Laticínios Cândido Tostes, Juiz de Fora, v. 70, n. 6, p. 349-360.

Gênese Water Technologies. **Como o floculante Zeoturb pode fornecer tratamento eficaz da água por floculação enquanto protege as redes de esgoto?** 2019. Disponível em <<https://pt.genesiswatertech.com/>>.

IZAGUIRRE, S. F. C.; ROMANCE, A. M. M. & PÉREZ, E. G. **Variation analysis of organochlorine pesticides in waters and sediments from a tropical river.** Revista DYNA, 88(216), pp. 203-209, January - March, 2021.

JAAFARI, J., & YAGHMAEIAN, K. (2019). **OPTIMIZATION OF HEAVY METAL BIOSORPTION ONTO FRESHWATER ALGAE (CHLORELLA COLONIALES) USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY (RSM).** *CHEMOSPHERE*, 217, 447-455. (2019).

JIANHUA Q.; YIHANG Y.; QINGJUAN M.; GUANGSHAN ZHANG ,FENGXIA D.; LEI W.; YUE T.; ZHAO J.; YING Z.; **Simultaneously enhanced removal and stepwise recovery of atrazine and Pb (II) from water using β -cyclodextrin functionalized cellulose: Characterization, adsorptive performance and mechanism exploration.** *Journal of Hazardous Materials*, Elsevier. 2020. Disponível em: <Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil - ScienceDirect>. Acesso em: Jan de 2021.

JÚNIOR, A. C. G.; LINDINO, C. A.; ROSA, M. F.;

BARRICADI, R. & GOMES, G. D. **Remoção de metais pesados tóxicos Cádmio, Chumbo e Cromo em biofertilizante suíno utilizando macrófita aquática (Eichorniacrassipes como bioindicador.** Acta Sci. Technol. Maringá, v. 30, n. 1, p. 9-14, 2008.

KAWASHIMA S. A. Y; SANTOS G. O. L; MORAES E.J.C e FARIAL. F. F. **OBTENÇÃO DE ACETATO DE CELULOSE VIA ACETILAÇÃO HOMOGÊNEA A PARTIR DE CELULOSE BRANQUEADA DE BAGAÇO DE CANA.** Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 2019.

LI, YAN., MAI, YIU-WING., YE, LI . **Sisal fibre and its composites: a review of recent developments.** Centre for Advanced Materials Technology (CAMT), Department of Mechanical & Mechatronic Engineering J07, The University of Sydney, Sydney, Australia, 2000.

LOPES, G. M. **Análise de açúcares redutores da palha do milho.** Trabalho de conclusão de curso. Química Industrial Bacharelado. Dourados, 2013.

MACHADO, Carolina S.; ALVES, Renato I. S.; FREGONEZI, Brisa M.; TONANI, Karina A. A.; MARTINS, Bruno S.; SIERRA, Jordi;
NADAL, Martí.; DOMINGO, José L.; MUÑOZ, Susana S. **Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil. Procedia Engineering, v. 162. (2016). Disponível em** <Chemical Contamination of Water and Sediments in the Pardo River, São Paulo, Brazil - ScienceDirect >. Acesso em: Ago. 2020.

MARTINS, Maria Alice. **Fibra de Sisal: Mercerização, Acetilação e Aplicação em Compósitos de Pneu Triturado**. Unicamp, Campinas, 2001.

MEDEIROS, J. F.; ACAYBA, R. D. & MONTAGNER, C. C. **A química na avaliação do impacto à saúde humana diante da exposição aos pesticidas**. Rev. Chim. Nova. 2021. Disponível em < <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170699>>. Acesso em: nov 2021.

MORGANO, M.A., GOMES, P.C., MANTOVANI, D.M.B., PERRONE, A.A.M., SANTOS, T.F., 2005. **Níveis De Mercúrio Total Em Peixes De Água Doce De Pisciculturas Paulistas**. CIÊNCIA E TECNOL. ALIMENT. [HTTPS://DOI.ORG/10.1590/S0101-20612005000200011](https://doi.org/10.1590/S0101-20612005000200011)

PRADO, D. F. B. **Poluentes Orgânicos Persistentes**. *Dialética*, São Paulo-SP, 2021.

PIERANGELI, M. A. P.; GUIMARÃES, L. R.; MARX, G. N. C.; SILVA, L. N.; LIMA, J. M. & COSTA, E. T. S. **Efeito do pH na adsorção e dessorção de cádmio em Latossolos brasileiros/Effect of pH on cadmium adsorption and desorption in Brazilian Oxisols**. Rev. Bras. Ciênc. Solo 29 (4) • Jul 2005 [.https://doi.org/10.1590/S0100-06832005000400005](https://doi.org/10.1590/S0100-06832005000400005). Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/5qpxLwJqMbYPMLYMX9yXtTq/?lang=pt>.

PONTES, M. S.; GRILLO, R.; GRACIANO, D. E.; FALCO, W. F.; LIMA, S. M.; CAIRES, A. R. L.; ANDRADE, L. H. C & SANTIAGO, E. F. **How does aquatic macrophyte *Salvinia auriculata* respond to nanoceria upon an increased CO₂ source? A Fourier transform-infrared photoacoustic spectroscopy and chlorophyll a fluorescence study.** *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 180, 526-534, 2019.

RABELO, S. C. **Avaliação de desempenho do pré-tratamento com peróxido de hidrogênio alcalino para a hidrólise enzimática de bagaço de cana-de-açúcar.** Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, Campinas-São Paulo, 2007. Disponível em: Acesso em: 29ago. 2020.

RIBEIRO, G. A. C.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; VIEIRA, A. P. **Casca de arroz in natura e tratada com ácido nítrico como adsorventes para remoção do corante têxtil violeta brilhante remazol.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 51., 2011. São Luís. Anais... São Luís, 2011.

RODRIGUES, J. A. R. **Do engenho à biorrefinaria. A usina de açúcar como empreendimento industrial para a geração de produtos bioquímicos e biocombustíveis.** Instituto de Química, Universidade de Campinas, CP 6154, 13093-971 2011, Campinas - SP, Brasil.

RODRIGUES, P. T. A. & ORLANDELLI, R. C. **Plantas como Ferramentas para a Remediação Ambiental: uma Revisão da Literatura.** UNICIÊNCIAS, v. 22, n. 1, p. 38-44, 2018.

ROSA, S. M. L. **Estudos das Propriedades de Compósitos de Polipropileno com Casca de Arroz.** Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

SALVADOR, T. D., DE SOUZA ARAÚJO, P. H. C., & DA CUNHA, F. O. **ESTUDO PRELIMINAR DO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE CAVAS INUNDADAS POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA E DEFINIÇÃO DAS METODOLOGIAS DE QUANTIFICAÇÃO PARA SULFATO E ALUMÍNIO.** CBGA – Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, 2020.

SANTANA, J. C. C. **Análise cromatográfica e identificação de marcadores de envelhecimento de documentos gráficos.** Dissertação (Mestrado), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2009. Disponível em: <http://run.unl.pt/bitstream/10362/2419/1/Santana_2009.pdf> Acesso em: 19 ago. 2020.

SANTOS, G. O. L.; FARIA, Luis F. F.; KAWASHIMA, Suzzi A. Y. & MORAES, E. J. C. "**OBTENÇÃO DE ACETATO DE CELULOSE VIA ACETILAÇÃO HOMOGÊNEA A PARTIR DE CELULOSE BRANQUEADA DE BAGAÇO DE CANA**", p. 2947-2953 . In: **Anaisdo XIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica.** São Paulo: Blucher, 2019. ISSN 2359-1757, DOI 10.5151/cobecic2019-SOCP23.

SANTOS, V. S. "**O que é celulose?**"; *Brasil Escola.* Disponível em: <https://brasilecola.uol.com.br/o-que-e/biologia/o-que-e-celulose.htm>. Acesso em 17 de dezembro de 2020.

SILVA, L. L. M. & GARRIDO, R. G. **Organofosforados e organoclorados: toxicologia médica e reflexos ambientais.** Research, Society and Development, v. 10, n. 10, p. e313101018853-e313101018853, 2021.

SILVA, L. D., DANTAS, P. R., NETO, L. M. P., ARRUDA, V. C. M., TAVARES, R. G., & SILVA, P.V. **Eficiência da**

coagulação, floculação e decantação como tratamento primário de efluente têxtil. *Revista Geama*, 36-40. .(2019).

SOUSA, D.J.L. *Pontederiaceae in Flora do Brasil 2020 em construção*. Jardim Botânico do Rio de Janeiro. Disponível em: <<http://floradobrasil.jbrj.gov.br/reflora/floradobrasil/FB13742>>. Acesso em: 07 dez. 2021.

UECHI, D. A; GABAS, G. S & LASTORIA, G. **ANÁLISE COMPARATIVA DA CONCENTRAÇÃO DE METAIS PESADOS NO AQUIFERO BAURU EM MATO GROSSO DO SUL E EM SÃO PAULO.** Xxii Símposio Brasileiro De Recursos Hídricos. Associação Brasileira de Recursos Hídricos (ABRH), 2017. Disponível em: <<https://files.abrhidro.org.br/Eventos/Trabalhos/60/PAP022026.pdf>>.

U. S. Environmental Protection Agency (EPA); **Organochlorine Pesticides and PCB**, Test Method 608: Cincinnati, USA, 1984.

U. S. Environmental Protection Agency (EPA); **Determination of Organic Compounds in Drinking Water by Liquid Solid Extraction and Capillar Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry**, Method 525: USA, 1985.

VIANA, L. F.; FRANCISCO, L. F. V.; CARDOSO, C. A. L.; SOLÓRZANO, J. C. J. & LIMA-JUNIOR, J. C. J. **Evaluation of the vegetation index and the concentration of metals in sediments in the Tarumã Microbasin, Mato Grosso do Sul, Brazil.** *Research, Society and Development*, v. 9, n. 7. 2020.

VIEIRA, D. N.; PAVAN, F. **Estudo da adsorção de cobre empregando mamão formosa como adsorvente.** In: *Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão*, 2010.

ZHENG, X.; LY, W.; WANG, M.; YANG, Q. & KANG F.
Adsorption of Lead(II) Ions from Aqueous Solution on Low-Temperature Exfoliated Graphene Nanosheets. Journal of Hazardous Materials, Elsevier. (v. 321, 125-136), 2017.