

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA
CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

BRUNA APARECIDA PAREDE BARCO

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR FERRO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS PROVENIENTES DA REGIÃO NOROESTE DO
ESTADO DO PARANÁ**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO

2017

BRUNA APARECIDA PAREDE BARCO

**ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR FERRO DE ÁGUAS
SUBTERRÂNEAS PROVENIENTES DA REGIÃO NOROESTE DO
ESTADO DO PARANÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso 2 (TCC 2), do Curso de Licenciatura em Química do Departamento Acadêmico de Química – DAQUI – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Consolin Filho
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Patrícia Valderrama

CAMPO MOURÃO

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

Estudo da contaminação por ferro de águas subterrâneas provenientes da região noroeste do Paraná

por

BRUNA APARECIDA PAREDE BARCO

Este trabalho foi apresentado em 07 de dezembro de 2017 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciado em Química. O Candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof^a. Dr^a. Marcilene Ferrari Barriquello
Consolin
(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Estela dos Reis Crespan
(UTFPR)

Prof^a. Dr^a. Patrícia Valderrama
(UTFPR)
Co-orientadora

Prof. Dr. Nelson Consolin Filho
(UTFPR)
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha falecida mãe Marisa que dedicou sua vida a dar uma boa educação para suas filhas. Ao meu pai Neivaldo, e minha irmã Kelly que estiveram ao meu lado durante esta jornada. Vocês sempre acreditaram em mim e por isso sou muito grata.

Ao meu namorado Renan Kodama Rodrigues, por ter estado ao meu lado em todos os momentos, felizes ou tristes, superando ao meu lado minha de ansiedade com toda paciência e amor.

Aos professores da Coordenação do curso de Licenciatura em Química que contribuíram imensamente para o meu aprendizado durante esses anos de graduação. Um agradecimento especial ao meu professor Gustavo pelo incentivo acadêmico, sem o qual não seria possível chegar nesta etapa acadêmica.

Ao meu orientador Nelson Consolin Filho e minha co-orientadora Patrícia Valderrama pelas correções e pelas orientações que possibilitaram a realização deste trabalho. E a todos os outros professores que fizeram parte de minhas bancas de TCC.

Aos meus amigos de faculdade Erica e Gustavo, que me acompanharam nos últimos quatro anos, vivenciando comigo todos os desafios da formação acadêmica

Agradeço a fundação Araucária e à Sanepar (convênio 043/2015) pelas bolsas concedidas e análises de espectrofotometria de absorção atômica. E à UTFPR por ter me proporcionado a realização deste trabalho.

RESUMO

BARCO, Bruna A. P. ESTUDO DA CONTAMINAÇÃO POR FERRO DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS PROVENIENTES DA REGIÃO NOROESTE DO ESTADO DO PARANÁ. 2017. 43 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) - Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2017.

A manutenção da água distribuída para consumo humano é indispensável para manter os padrões de potabilidade, uma vez que, atualmente as reservas de água potável têm diminuído consideravelmente em virtude das diversas intervenções humanas no planeta, como a crescente poluição de mananciais pelo descaso do homem com a geração e o descarte de substâncias poluentes. Uma das consequências deste descaso é contaminação de águas de abastecimento subterrâneas por metais na forma de íons dissolvidos em água, assim como o ferro, que apesar de não ser caracterizado como uma substância essencialmente tóxica pode acarretar problemas ao abastecimento público de água, por se depositar em canalizações e por alterar propriedades da água tais como cor e sabor. E pelo fato de seu consumo excessivo também acarretar problemas à saúde por acumularem-se nos tecidos durante o envelhecimento, causando distúrbios neurológicos, tal como o Mal de Alzheimer e Parkinson. Para reverter estes problemas, se faz necessário o desenvolvimento de métodos que visem a remoção de metais pesados da água, por mecanismos simples e econômicos. Para este fim, os biossorventes obtidos pelo reaproveitamento de resíduos agrícolas, tais como, palhas e cascas de grãos e sementes, que podem ser uma alternativa viável para o tratamento de água por se tratarem de materiais de grande disponibilidade, baixo custo e por reduzirem o impacto ambiental de seu descarte por serem tradicionalmente queimados. Neste trabalho, foram realizados estudos referentes ao potencial adsorptivo dos resíduos agrícolas, palha de milho, palha de trigo, palha de soja e casca de soja. O biossorvente foi mantido em contato com uma solução de ferro de concentração conhecida, tendo o teor de ferro medido periodicamente a fim de averiguar a diminuição da concentração deste metal pesado em função do tempo. Este mesmo estudo foi também realizado com estes materiais após sua modificação química com EDTA, visando intensificar o potencial adsorptivo do biossorvente por ser um agente quelante hexadentado que retém íons metálicos em seu interior. A incorporação do EDTA foi comprovada por uma série de análises que visaram a caracterização dada estrutura química dos biossorventes, por meio de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier, análise do teor de nitrogênio total e ganho de massa. Comprovando a incorporação do EDTA por todas as análises realizadas. Em relação ao estudo cinético, foi observado que os biossorventes não modificados apresentaram eficiência de remoção de até 80% do metal presente solução, enquanto os biossorventes modificados apresentaram eficiência de até 95% devido à incorporação do EDTA em sua estrutura. Dessa forma, os biossorventes avaliados apresentam grande potencial adsorptivo para íons do metal ferro.

Palavras-chave: Adsorção. Metais pesados. Ferro. EDTA.

ABSTRACT

BARCO, Bruna A. P. STUDY OF IRON CONTAMINATION OF GROUNDWATER FROM THE NORTHWESTERN REGION OF PARANÁ STATE. 2017. 43 f. Monograph (Work of completion of course) - Coordination Chemistry, Federal Technological University of Paraná. Campo Mourão, 2017.

The maintenance of water distributed for human consumption is indispensable to maintain the standards of Potability, once that currently the reserves of drinking water have decreased considerably because of the various human interventions on the planet, as the increasing pollution of spring water by the man's neglect for the generation and disposal of polluting substances. One of the consequences of this neglect is contamination of underground water supply by metals in the form of dissolved ions in water, as well as the iron, that despite not being characterized as an essentially toxic substance can cause problems to the public water supply, by depositing in pipelines and by changing water properties such as color and flavor. And by the fact that the excessive consumption also causes health problems by accumulating in the skin tissues during aging, causing neurological disorders, such as Alzheimer's And Parkinson's Disease. To reverse these problems it is necessary to develop methods aimed at the removal of heavy metals from water, by simple and rentals mechanisms. To this end, the biosorbents obtained by reuse of agricultural residues such as straw and husks of grains and seeds, which can be a viable alternative for the treatment of water by treating of materials of high availability, low cost and reduce the environmental impact of its disposal because they are traditionally burned. In this work, studies were carried out regarding the adsorptive potential of the agricultural waste, corn straw, wheat straw, soybean straw and soybean hulls. The biosorbent was kept in contact with an iron solution of known concentration, the iron content being measured periodically in order to ascertain the decrease in the concentration of this heavy metal as a function of time. This same study was also carried out with these biosorbents after their chemical modification with EDTA, aiming to intensify the adsorptive potential of the material because it is a hexadentate chelating agent that retains metallic ions inside their structure. The incorporation of the EDTA was confirmed by a series of analyzes which aimed the characterization of the biosorbent's chemical structure, through Infrared spectroscopy with Fourier transform, total nitrogen content analysis and mass gain analysis. Proving the incorporation of the EDTA by all analyzes performed. Regarding the kinetic study, it was observed that the non-modified biosorbent materials presented efficiency of removal of up to 80% of the metal present in solution, while the modified biosorbent presented efficiency of removal of up to 95% because of the incorporation of the EDTA in this structure. In this way, the biosorbent materials developed have high adsorptive potential for iron metal ions.

Keywords: Adsorption. Heavy metals. Iron. EDTA.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Problemas gerados pelo elevado teor de metais pesados nas águas subterrâneas de Campina da Lagoa	15
Figura 2 – Problemas gerados pelo elevado teor de metais pesados na águas subterrâneas de Altamira do Paraná	15
Figura 3 – Complexo metal-EDTA	20
Figura 4 – Curva de calibração usada para determinar as concentrações de Ferro .	28
Figura 5 – Esquema de síntese de bioissorventes modificados PME, PTE, PSE e CSE e mecanismo de adsorção de íons metálicos em tais bioissorventes	31
Figura 6 – Espectros na região do infravermelho para palha de milho sem extrativos (PM) e para a palha de milho sem extrativos tratada com EDTA (PME).....	34
Figura 7 – Espectros na região do infravermelho para palha de trigo sem extrativos (PT) e para a palha de trigo sem extrativos tratada com EDTA (PTE).	34
Figura 8 – Espectros na região do infravermelho para palha de soja sem extrativos (PS) e para a palha de soja sem extrativos tratada com EDTA (PSE).....	35
Figura 9 – Espectros na região do infravermelho para casca de soja sem extrativos (CS) e para a casca de soja sem extrativos tratada com EDTA (CSE).....	35
Figura 10 – Espectros das amostras. (A) Antes da correção de linha de base. (B) Após a correção de linha de base	36
Figura 11 – Gráfico dos scores	37
Figura 12 – Gráfico dos loadings.....	38
Figura 13 – Cinética de adsorção de ferro pelos bioissorventes PM, PT, PS e CS ...	39
Figura 14 – Cinética de adsorção de ferro pelos bioissorventes PME, PTE, PSE e CSE.....	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teores de Ferro (mg/L) em águas subterrâneas nas cidades da região noroeste do Paraná	29
Tabela 2 – Perda de massa em gramas (g) dos resíduos agrícolas após cada etapa de extração e porcentagem (%) de hemiceluloses removidas após a etapa de pré-tratamento	30
Tabela 3 – Ganho de massa dos adsorventes PM, PT, PS e CS após a modificação com EDTA	32
Tabela 4 – Teor de Nitrogênio Total (%) dos adsorventes (PM, PT, PS e CS) antes e depois da modificação química com EDTA	33

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DMF – Dimetilformamida;

EDTA – Ácido etilenodiaminotetraacético;

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier;

KBr – Brometo de Potássio;

Fe – Ferro;

PM – Palha de milho sem extrativos;

PT – Palha de trigo sem extrativos;

PS – Palha de soja sem extrativos;

CS – Casca de soja sem extrativos;

PME – Palha de milho sem extrativos modificada com EDTA;

PTE – Palha de trigo sem extrativos modificada com EDTA;

PSE – Palha de soja sem extrativos modificada com EDTA;

CSE – Casca de soja sem extrativos modificada com EDTA;

VMP – Valor Máximo Permitido.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO TEÓRICA	17
2.1 ÁGUA	17
2.2 METAL PESADO	17
2.2.1 FERRO	18
2.3 ADSORÇÃO	19
2.4 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA	19
2.5 EDTA	20
2.6 QUIMIOMETRIA	21
3 OBJETIVO	22
3.1 OBJETIVO GERAL	22
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
4 MATERIAL E MÉTODOS	23
4.2 SOLVENTES E REAGENTES	23
4.2 APARELHOS	23
4.3 OBTENÇÃO E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS	24
4.4 OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS	24
4.5 QUANTIFICAÇÃO DE FERRO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA	24
4.6 PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS	25
4.7 MODIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS	25
4.8 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO ENTRE ADSORVENTE E ADSORBATO	26
4.9 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS ADSORVENTES	26
4.10 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA	27
4.11 DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL	27
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1 ANÁLISE DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO NOROESTE DO PARANÁ	28
5.2 ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS	29
5.3 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA	31
5.4 DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL	32

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS ADSORVENTES	33
5.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO ENTRE ADSORVENTE E ADSORBATO	38
6. CONCLUSÃO	42
REFERÊNCIAS.....	43

1 INTRODUÇÃO

A água é uma substância essencial para a manutenção da vida de todos os organismos vivos, por se tratar não apenas de uma substância de consumo, mas por ser responsável por outros aspectos que possibilitam a vida na Terra, assim como a regulação térmica do planeta (GRASSI, 2001).

A boa qualidade da água é indispensável, principalmente em relação à questão do consumo humano ao considerar que as reservas de água potável têm diminuído consideravelmente em virtude das diversas intervenções humanas no planeta, como a crescente poluição de mananciais pelo descaso do homem com a geração e o descarte de dejetos, poluentes, lixos, entre outras substâncias (GRASSI, 2001).

A água pode se apresentar em diferentes níveis de qualidade em função de sua origem e tratamento. Dentre os principais poluentes encontrados em águas de abastecimento subterrâneas estão os metais pesados na forma de íons dissolvidos em água, assim como o ferro, que quando consumido em pequenas quantidades não é caracterizado como uma substância essencialmente tóxica, mas pode acarretar problemas ao abastecimento público de água, por se depositar em canalizações e por alterar propriedades da água tais como cor e sabor. O consumo excessivo deste elemento também acarreta problemas à saúde por acumular-se nos tecidos durante o envelhecimento, causando distúrbios neurológicos, tal como o Mal de Alzheimer (SIQUEIRA, GONÇALVES, 2006).

Dos 173 municípios do Estado do Paraná que são abastecidos por águas subterrâneas, é esperado que alguns destes municípios apresentem elevados teores de metais pesados como apresentado nas águas do aquífero Guabirota, em Curitiba, em algumas áreas com teores de ferro que variam entre 0,05 a 5 mg/L. Sendo assim, em alguns pontos os teores de ferro presente nas amostras de água distribuída à população está acima do valor máximo permitido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, que é de 0,3 mg/L (BRASIL, 2004).

A seguir, são apresentadas nas Figuras 1 e 2, imagens referentes aos sistemas de captação de água dos municípios de Campina da Lagoa e Altamira do Paraná, onde são mostrados os danos causados pela evidente contaminação da água por metais pesados.

Figura 1 – Problemas gerados pelo elevado teor de metais pesados nas águas subterrâneas de Campina da Lagoa.



Fonte: Autoria própria.

Figura 2 – Problemas gerados pelo elevado teor de metais pesados nas águas subterrâneas de Altamira do Paraná.



Fonte: Autoria própria.

Considerando os atuais problemas referentes à qualidade da água disponível para consumo humano, se torna cada vez mais necessário o desenvolvimento de novos mecanismos de tratamento de água. Unindo esta necessidade ao fato de que devido à rápida industrialização tem ocorrido o aumento do volume de resíduos agrícolas produzidos atualmente, o aproveitamento de tais resíduos como materiais biossorbentes acarreta na redução de seu impacto ambiental.

Por apresentarem propriedades como a adsorção das espécies metálicas os biossorventes obtidos a partir do reaproveitamento de resíduos agrícolas podem ser considerados uma alternativa viável para o tratamento de águas de abastecimento subterrâneas, além de tratar de materiais de grande disponibilidade, baixo custo e por seu uso remeter a redução do impacto ambiental de seu descarte. (NASUHA, HAMEED, 2011).

Conforme exposto, o presente estudo teve por objetivo a investigação e aproveitamento de resíduos agrícolas na produção de biossorventes partindo de palhas de milho, trigo, soja e casca de soja, para o tratamento de sistemas aquosos contaminados por excesso de ferro.

2 REVISÃO TEÓRICA

2.1 ÁGUA

A água é um recurso essencial para a manutenção da vida e se apresenta como um dos recursos naturais mais utilizados em atividades humanas como na agricultura e nas diversas áreas da indústria, como a farmacêutica. Apesar de sua importância, ainda é o solvente mais utilizado na limpeza e transporte da maioria dos resíduos gerados pelo homem, sendo descartada, na maioria dos casos, em corpos hídricos sem passar por qualquer forma de tratamento (GRASSI, 2001).

A principal fonte de poluição da água de corpos hídricos é o conjunto de atividades humanas, pois os poluentes que atingem tais águas podem surgir de duas formas, como pontual ou difusa. As fontes pontuais referem-se à descarga de esgotos sanitários ou de efluentes industriais, que são de fácil identificação e conseqüentemente também de fácil controle, diferente das fontes difusas, que são fontes indiretas e difíceis de serem identificadas e controladas, como o escoamento superficial em áreas agrícolas ou urbanas (GRASSI, 2001).

Considerando que a água potável de boa qualidade é fundamental para a saúde e o bem estar humano, no Brasil foi desenvolvida a resolução nº 357 da CONAMA que traz, dentre outras informações, os padrões referentes à qualidade da água fornecida e as condições e padrões de lançamento de efluentes industriais em corpos hídricos (BRASIL, 2005).

2.2 METAL PESADO

O termo metal pesado refere-se aos elementos que possuem densidade superior a 6.0 g/cm^3 e que estão localizados na parte central da Tabela Periódica, tal como o ferro (Fe). Sua presença em águas de abastecimento público, na forma de íons dissolvidos, está relacionada à poluição ambiental de corpos hídricos, como pelo descarte inadequado de resíduos industriais (SILVA, 2010).

Devido a sua natureza tóxica, não biodegradável e acumulativa em tecidos humanos quando ingeridos em quantidade elevadas, as legislações responsáveis pelo controle da qualidade da água fornecida para a população tem se tornado mais rigorosas, o que tem incentivado a pesquisa acerca do tratamento de efluentes e de águas de abastecimento público, no intuito de minimizar as consequências da ingestão de tais substâncias (SILVA, 2010).

2.2.1 FERRO

O ferro é dos metais mais conhecidos atualmente, é um elemento químico de símbolo Fe com número atômico 26 e massa atômica igual a 55,845 g mol⁻¹. Pertence ao grupo 8 da classificação periódica dos elementos químicos e é encontrado no estado sólido à temperatura ambiente, devido ao seu alto ponto de fusão de 1535 °C e ebulição de 2862 °C (MEDEIROS, 2010).

Trata também de um importante metal presente na nossa alimentação, por ser um componente essencial na composição de biomoléculas tal como a hemoglobina, que é responsável pelo transporte de oxigênio em nosso organismo. (MEDEIROS, 2010). Mas apesar do ferro se apresentar como uma espécie metálica benéfica para diversos organismos, como, o próprio organismo humano, se ingerido em concentrações elevadas, acarreta distúrbios neurológicos, como Doença de Parkinson (DP) e Demência de Alzheimer (DA), por se acumularem nos tecidos humanos (FERNANDEZ et al. 2007).

Considerando-se a obrigatoriedade de se fornecer aos consumidores dos sistemas públicos de abastecimento de água, um produto dentro dos padrões estabelecidos por uma legislação vigente, a Portaria 518 do Ministério da Saúde estabelece que o valor máximo permitido (VMP) de ferro na água utilizada para consumo humano é de 0,3 mg/L. Sendo assim, faz-se necessária a aplicação de técnicas adequadas nos sistemas de tratamento de água em casos onde há um excesso de metais pesados na água fornecida à população (BRASIL, 2004).

2.3 ADSORÇÃO

A contaminação da água principalmente por metais pesados acarreta à necessidade de desenvolvimento de tecnologias alternativas para o tratamento de águas de abastecimento, pois estes materiais apresentam resistência em relação a sua remoção efetiva por métodos usuais, tal como a precipitação (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção é a habilidade de alguns sólidos de reter substâncias em sua superfície, tais como átomos, moléculas ou íons presentes em fluidos líquidos ou gasosos, por meio de interações de natureza física ou química (RUTHVEN, 1938).

Essa propriedade pode ser empregada no tratamento de efluentes, onde componentes presentes em baixas concentrações na fase fluida são transferidos para a superfície do adsorvente, mediante interações físicas ou químicas, removendo-os desta fase (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção pode ser classificada de acordo com a natureza das interações envolvidas. Na fisissorção a interação é substancialmente mais fraca que na quimissorção, pelo fato do adsorbato ser retido na superfície do adsorvente por interações intermoleculares, enquanto na quimissorção ocorrem reações devido à troca ou compartilhamento de elétrons entre adsorvente e adsorbato (NASCIMENTO et al., 2014).

2.4 BIOMASSA LIGNOCELULÓSICA

A biomassa pode ser definida como o produto sólido de seres vivos, tais como animais, vegetais e fungos utilizados para fins energéticos (BRISTOTI, 1993 Apud. CORREIA et al., 2014). Em geral, a biomassa lignocelulósica, que é de origem vegetal, é formada principalmente de lignina, celulose, hemicelulose e uma pequena parcela de cinzas e extrativos, com proporções que variam em função da origem da biomassa (SANTOS et al., 2012).

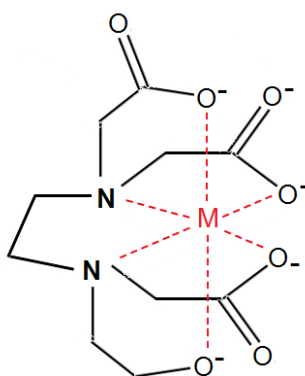
Segundo o site oficial da Embrapa, resíduos agrícolas tais como casca de soja, palha soja, milho e trigo são tradicionalmente queimados ou descartados.

Conseqüentemente, o aproveitamento de tais resíduos como materiais bioabsorventes acarreta na redução de seu impacto ambiental, gerando um sistema economicamente sustentável (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, 2017).

2.5 EDTA

Um agente complexante pode ser descrito como uma estrutura molecular munida com átomos possuidores de pares de elétrons livres, ou simplesmente, bases de Lewis, que são capazes de reagir quimicamente com cátions metálicos produzindo complexos. O ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) é um exemplo de ligante hexadentado, ou seja, possui a capacidade de complexar íons metálicos, tal como o ferro, em seu interior por seis diferentes posições de coordenação, sendo quatro oxigênios de carboxilas desprotonadas e dois nitrogênios possuidores de pares de elétrons livres, como representado na Figura 3 (KARNITZ JUNIOR, 2007).

Figura 3 – Complexo metal-EDTA



Fonte: autoria própria.

Considerando a propriedade complexante do EDTA, esta substância, se incorporada ao bioabsorvente, pode potencializar sua capacidade de retenção de

metais pesados, como no trabalho realizado por Schafhauser (2014), onde modificou quimicamente palha de milho para estudar seu potencial adsorptivo de íons de chumbo.

2.6 QUIMIOMETRIA

A Quimiometria pode ser descrita como o campo da química que aplica métodos matemáticos e estatísticos em dados de interesse químico no intuito de extrair informações relevantes de tal conjunto de dados pela relação existente entre suas amostras e suas variáveis (POPPI, SOUZA, 2012).

Segundo Poppi e Souza (2012) a análise de componentes principais, PCA, é realizada ao dispor seus dados na forma de uma matriz \mathbf{X} , com as amostras dispostas em suas linhas e as variáveis em suas colunas. Ao aplicar tal processamento matemático na matriz de dados, ela é decomposta em um produto de duas novas matrizes, denominadas *scores* (\mathbf{T}) e *loadings* (\mathbf{P}) somadas a uma matriz de erro (\mathbf{R}), como apresentado na Equação 1 abaixo.

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (1)$$

Este método matemático permite reduzir o conjunto de dados por meio da busca de similaridade entre eles agrupando um novo conjunto de variáveis de dimensões equivalentes ao original. Este novo conjunto de variáveis composto pelas componentes mais representativas do sistema é denominado componentes principais (HIOKA et al., 2014).

Como a espectroscopia na região do infravermelho envolve elucidar as estruturas de moléculas desconhecidas, a aplicação de PCA nesta técnica envolve a possibilidade de uma visualização mais clara dos espectros obtidos, destacando as diferenças existentes entre os espectros muito semelhantes (HIOKA et al., 2014).

3 OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho foi realizar um estudo sobre a adsorção do metal pesado ferro, em biossorventes que possam ser aplicados no tratamento de água, que são estas as palhas de milho (PM), palha de trigo (PT), palha de soja (PS) e casca de soja (CS) e as palha de milho modificada (PME), palha de trigo modificada (PTE), palha de soja modificada (PSE) e casca de soja modificada (CSE).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obtenção dos biossorventes e sua respectiva modificação química com EDTA.
- Caracterização das estruturas químicas dos biossorventes por Espectroscopia de Infravermelho médio com Transformada de Fourier (FTIR);
- Confirmação da incorporação do EDTA por determinação do teor de nitrogênio total nos biossorventes não modificados e modificados com EDTA, por meio do método de Kjeldahl e pelo ganho de massa.
- Análise cinética da adsorção entre o adsorvente e o adsorbato por meio de Espectrofotometria de Absorção Atômica.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 SOLVENTES E REAGENTES

- n-Hexano 98% Próquimios Ltda;
- Álcool Etilico 95% Dinâmica Ltda;
- Água destilada;
- Ácido Nítrico 70 % Dinâmica Ltda;
- Ácido Nítrico P. A. Anidrol;
- EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) P.A. Vetec;
- Bicarbonato de sódio P. A. Anidrol;
- DMF (dimetilformamida) P. A. Dinâmica;
- Solução padrão de ferro 1000 mg/L P. A. Specsol.

4.2 APARELHOS

- Moinho de facas tipo Willey da marca De Leo;
- Aparelho de extração tipo Soxhlet;
- Estufa de esterilização e secagem SOLAB Modelo SL-100;
- Espectrofotômetro de Infravermelho IV Shimadzu Modelo Affinity One;
- Espectrofotômetro de Absorção Atômica Analytik Jena Modelo NOVAA300;
- Balança analítica com precisão de 0,0001 g SENSIB;
- Agitador magnético com chapa de aquecimento SOLAB;
- pHmêtro digital SOLAB;
- Bomba de vácuo Vacuum Modelo VE 215;

4.3 OBTENÇÃO E CONSERVAÇÃO DAS AMOSTRAS DE ÁGUA SUBTERRÂNEAS

As amostras de águas subterrâneas analisadas foram fornecidas pela Companhia de Saneamento do Paraná, sendo cada amostra coletada em uma das seguintes cidades: Altamira do Paraná, Barbosa Ferraz, Campina da Lagoa, Engenheiro Beltrão, Iretama, Juranda, Moreira Sales e comunidade do Sertãozinho. Após a coleta as amostras foram mantidas em ambiente climatizado com temperatura entre 3 e 8°C e lhe foram adicionadas cerca de 2 gotas de ácido nítrico 70% P.A para cada litro de amostra afim de acidificá-las até o pH 2,0 para manter sua efetiva conservação, como descrito pelo Guia de Coleta e Conservação de Amostras fornecida pelo Laboratório Green Lab.

4.4 OBTENÇÃO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS

As palhas de milho, trigo e soja a serem utilizadas foram fornecidas por produtores rurais da região de Campo Mourão – PR, após sua colheita mecanizada. A casca de soja foi fornecida por uma cooperativa agro-industrial da região de Campo Mourão.

4.5 QUANTIFICAÇÃO DE FERRO NAS AMOSTRAS DE ÁGUA

A fim de quantificar o ferro presente em água foi produzida uma curva de calibração para o ferro em um espectrofotômetro de absorção atômica. As soluções de ferro referentes a cada ponto da curva foram preparadas partindo de uma solução estoque de concentração de 10 mg/L, e a partir dela foram preparadas 8 novas soluções nas concentrações de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 4; 6 e 8 mg/L. Nelas foram adicionadas cerca de 2 gotas de ácido nítrico 70% P.A. como agente de corte. Por fim, partindo da curva de calibração já gerada, foi realizada a quantificação de ferro para as amostras contaminadas em laboratório.

4.6 PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS

A matéria orgânica natural, assim como a biomassa lignocelulósica, facilmente associa-se a íons metálicos formando complexos, fazendo com que a presença de tais íons seja reduzida de soluções aquosas quando em contato com tal material (RAMOS, 2010). Sendo assim, foi verificado se materiais biossorbentes, tais como palha de milho, de trigo, de soja e casca de soja foram estudados para verificar se os mesmos podem ser utilizados no tratamento das águas subterrâneas de abastecimento urbano.

Os resíduos agrícolas, quando adquiridos após colheita mecanizada se apresentam como superfícies demasiadamente grandes, o que dificulta seu manuseio em laboratório. Para sanar este problema, os resíduos foram submetidos à moagem em moinho de facas e peneirados em peneiras de 100 mesh, reduzindo sua granulometria.

Segundo Gonçalves (2015) as hemiceluloses presentes na estrutura dos resíduos é um constituinte solúvel dos materiais lignocelulósicos, que apresenta a capacidade de ser solubilizado em meio aquoso e interagir com os íons do metal pesado complexando-os e interferindo nos resultados laboratoriais. Partindo disso, se faz necessário o pré-tratamento do material submetendo 30g dele, a extração contínua utilizando extratores Soxhlet em uma série eluotrópica de ordem de polaridade de n-hexano (12 horas), álcool etílico 95% (24 horas) e água (80 horas), para a remoção das hemiceluloses seguindo a metodologia proposta por Browning (1967). Após a extração os resíduos foram mantidos em uma estufa à cerca de 60°C durante 24 horas para serem secos, para que a umidade não interfira em sua pesagem.

4.7 MODIFICAÇÃO QUÍMICA DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS

No intuito de intensificar o potencial de adsorção dos resíduos utilizados, foi realizada a incorporação do EDTA ao biossorvente como um agente complexante. A incorporação foi realizada adicionando 15g de EDTA, 5,0g dos resíduos pré-tratados

e 210mL de DMF a um balão de fundo redondo de 500mL munido com um condensador em espiral. O balão foi submetido à temperatura de aproximadamente 80°C por uma manta de aquecimento e mantido em refluxo por cerca de 24 horas, como descrito na metodologia apresentada por Karnitz Junior (2017). Após aquecimento o material foi lavado com DMF, água, solução saturada de bicarbonato de sódio e etanol 96%. Por fim, o material foi seco em estufa a 60°C por 24 horas.

4.8 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO ENTRE ADSORVENTE E ADSORBATO

Ao colocar o bioissorvente em um recipiente com água contaminada com ferro, este bioissorvente irá adsorver o metal ali presente, diminuindo sua concentração com o aumento do tempo. Para se determinar qual o tempo necessário de contato entre o resíduo e a solução de ferro para que se atinja o equilíbrio do sistema, foi adicionado em 2L de água destilada uma solução de 10mg/L de ferro, 6 gotas de ácido nítrico como agente de corte e 4g de bioissorvente, antes (PM, PT, PS e CS) e depois de seu tratamento (PME, PTE, PSE e CSE). Essa mistura foi mantida em agitação constante e alíquotas de 20 mL foram retiradas nos tempo de 1, 3, 5, 10, 15, 30, 90, 120 e 180 minutos e depois quantificado o teor de ferro em um espectrofotômetro de absorção atômica.

4.9 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS ADSORVENTES

A retenção do EDTA na estrutura dos bioissorventes modificados foi confirmada pela análise dos espectros na região do Infravermelho de cada bioissorvente, antes e depois de sua modificação química. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho médio (500–4500 cm^{-1}) pesando-se 1 mg de cada material e preparando pastilhas com 100 mg de KBr e os espectros foram organizados no formato de uma matriz **X** onde foi aplicada uma Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês, Principal Component Analysis) por intermédio do software Matlab R2007b através das ferramentas do PLS-Toolbox 5.2.

4.10 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA

Seguindo a metodologia apresentada por Karnitz Junior (2017) é possível determinar o ganho de massa (%GM) dos biossorventes após a incorporação do EDTA por meio da massa desses materiais adsorventes secos antes e depois de sua modificação química, utilizando a expressão abaixo:

$$\%GM = \frac{m_f - m_i}{m_i} \cdot 100 \quad (2)$$

O ganho de massa foi determinado pela equação 2 que utiliza o método gravimétrico, onde %GM é a porcentagem de ganho de massa da reação, m_i é a massa das palhas de milho (PM), palhas de trigo (PT), palhas de soja (PS) e casca de soja (CS) secas e m_f trata da massa das palhas de milho modificadas (PME), palhas de trigo modificadas (PTE), palhas de soja modificadas (PSE) e casca de soja modificadas (CSE) secas.

4.11 DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL

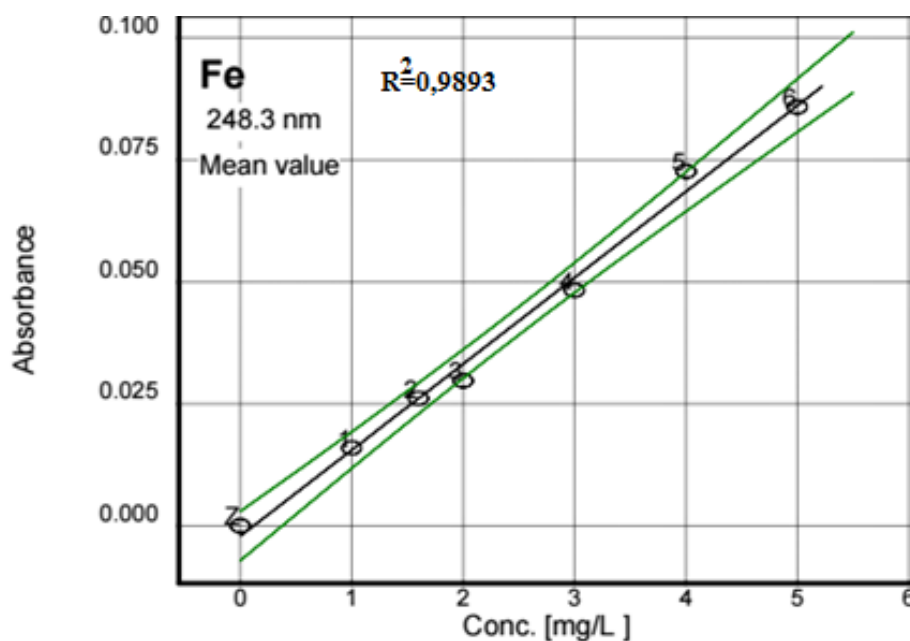
Ainda no intuito de confirmar a retenção do EDTA na estrutura dos resíduos agrícolas, foi aplicado o método de Kjeldahl para determinar o nitrogênio total dos resíduos antes de depois de sua modificação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISES DAS AMOSTRAS DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS DA REGIÃO NOROESTE DO PARANÁ

As análises das amostras de águas subterrâneas fornecidas foram realizadas pelo intermédio de uma curva de calibração construída para análise de ferro em um espectrofotômetro de absorção atômica Analytik Jena Modelo NOVAA300. A curva em questão está representada na Figura 4, cujo coeficiente de correlação é de 0,9893.

Figura 4 – Curva de calibração usada para determinar as concentrações de Fe.



Fonte: Autoria própria.

Para efeito de comparação, foram realizadas medidas espectrofotométricas dos teores de ferro em amostras de águas subterrâneas da região noroeste do Paraná, estas fornecidas pela SANEPAR e estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores de Ferro (mg/L) em águas subterrâneas nas cidades da região noroeste do Paraná.

Cidades	Teor de Ferro (mg/L)
Altamira do Paraná	0,0361
Barbosa Ferraz	0,0060
Campina da Lagoa	0,0011
Engenheiro Beltrão	0,0076
Iretama	0,0043
Juranda	0,0096
Moreira Sales	0,0129
Sertãozinho	0,0084
Ubiratã	0,0020

Fonte: Autoria própria.

Segundo a Tabela 1 os teores de ferro presente nas amostras de água distribuída à população dos municípios acima citados, está abaixo do valor máximo permitido pela Portaria 518 do Ministério da Saúde, que é de 0,3 mg/L (BRASIL, 2004). Entretanto, esses resultados não anulam a importância do desenvolvimento de métodos alternativos e viáveis para o tratamento de água, pois, como apresentado por Oliveira (2004) há casos de águas subterrâneas encontradas em poços profundos que apresentaram teores de ferro dissolvido acima dos níveis de potabilidade no município de Palmas em Tocantins.

5.2 ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO DOS RESÍDUOS AGRÍCOLAS

Como discutido no tópico 4.6 referente ao pré-tratamento dos resíduos agrícolas, as hemiceluloses ali presentes são um constituinte solúvel dos materiais lignocelulósicos, que apresentam a capacidade de ser solubilizado em meio aquoso e interagir com os íons do metal pesado complexando-os e interferindo em sua adsorção final. A remoção das hemiceluloses de cada resíduo agrícola pela série eluotrópica remete a uma perda de massa do material. A porcentagem de extrativos removidos em cada etapa está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Perda de massa em gramas (g) dos resíduos agrícolas após cada etapa de extração e porcentagem (%) de hemiceluloses removidas após a etapa de pré-tratamento.

Resíduo agrícola	Massa inicial (g)	Massa após a extração com n-hexano (g)	Massa após a extração com etanol (g)	Massa após a extração com água (g)	Porcentagem (%) de extrativos removidos
PM	30,00	28,35	25,75	20,95	30,17
PT	30,00	28,00	26,15	21,00	30,00
PS	30,00	28,13	25,74	20,35	32,17
CS	30,00	26,00	24,10	19,25	35,83

Fonte: Autoria própria.

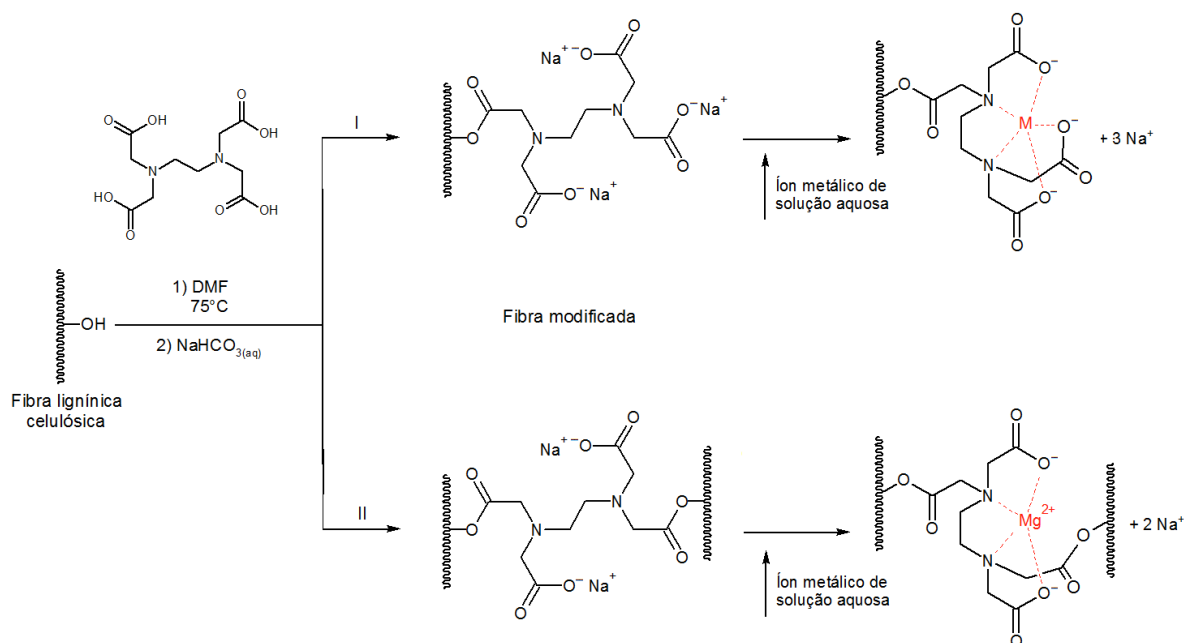
A redução substancial de massa ocorrida em todos os resíduos agrícolas com todos os solventes comprova a eficiência da extração. Entretanto, a água é o solvente que apresentou maior extração de massa, com remoção de 4,80 g de extrativos da PM, 5,15 g da PT, 5,39 g da PS e 4,85 g da CS. Isso ocorre devido à alta polaridade da água em comparação aos outros solventes utilizados. Logo, como esperado o n-hexano, por ser altamente apolar apresentou a menor redução de extrativos, com remoção de 1,65 g de extrativos da PM, 2,00 g da PT e 1,87 g da PS e 4 g da CS. Por fim, o etanol apresentou uma redução de massa intermediária, devido a sua estrutura parcialmente polar e parcialmente apolar, com remoção de 2,60 g de extrativos da PM, 1,85g da PT, 2,39 g da PS e 1,90 g da CS.

Resultados similares foram obtidos por Schafhauser (2014) na extração de hemiceluloses da palha de milho, aplicando a mesma série eluotrópica aqui utilizada. Observou-se que a água foi a substância que mais removeu extrativos, ou seja, tais extrativos apresentam uma polaridade mais próxima da água do que do n-hexano e do etanol, que são substâncias menos polares que a água.

5.3 ANÁLISE DE GANHO DE MASSA

A rota de síntese utilizada para preparo da PME, PTE, PSE e CSE, juntamente com seu possível mecanismo envolvido na remoção dos íons ferro são apresentados na Figura 5.

Figura 5 – Esquema de síntese de biossorventes modificados PME, PTE, PSE e CSE e mecanismo de adsorção de íons metálicos em tais biossorventes.



Fonte: Autoria própria.

Os adsorventes PT, PM, PS e CS passaram pela reação com o EDTA em DMF para levar à reação de esterificação das hidroxilas contidas nas palhas, como é mostrado na Figura 5. Segundo Karnitz Junior (2007) o EDTA é uma substância que apresenta a possibilidade de que a reação com a matriz lignocelulósica ocorra com apenas um ou dois grupos hidroxilas simultaneamente, como é mostrado nas rotas I e II da Figura 5. Entretanto, em ambos os casos houve a liberação de grupos carboxilato e a introdução de funções aminas no material adsorvente, ou seja, se houver um aumento na massa do material adsorvente ou um aumento da quantidade de nitrogênio total, isto indicará a incorporação do EDTA nas fibras da PM, PT, PS e CS.

No intuito de verificar a incorporação do EDTA nos materiais adsorventes, foram realizados três estudos, a análise de ganho de massa, a determinação do teor de nitrogênio total, além da caracterização da estrutura química dos adsorventes, onde aplicou-se PCA para extrair o máximo de informações dos dados obtidos. O primeiro estudo referente ao ganho de massa dos biossorventes após sua

modificação química com EDTA em DMF a 75°C tem seus resultados apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Ganho de massa dos adsorventes PM, PT, PS e CS após a modificação com EDTA.

Amostra	Massa Inicial (g)	Massa Final (g)	Ganho de Massa (%)
PM/PME	5,0 (de PM)	5,54	10,75
PT/PTE	5,0 (de PT)	5,55	11,00
PS/PSE	5,0 (de PS)	5,44	8,80
CS/CSE	5,0 (de CS)	6,65	33,00

Fonte: Autoria própria.

É possível observar que o houve um considerável ganho de massa em todos os biossorventes após sua modificação química com o EDTA, indicando a introdução deste agente quelante em sua estrutura.

Pereira, Gurgel e Gil (2010) fizeram uso da mesma metodologia para comprovar a incorporação do EDTA na modificação química da serragem de madeira e de bagaço de cana, apresentando um ganho de massa de aproximadamente 40% em ambos os biossorventes.

5.4 DETERMINAÇÃO DO NITROGÊNIO TOTAL

Além do estudo de ganho de massa, a determinação do nitrogênio total dos biossorventes, antes e depois de sua modificação química com EDTA auxiliou na comprovação da incorporação deste agente quelante nas PM, PT, PS e CS, pois os quatro apresentaram maior teor de nitrogênio após o procedimento de modificação química, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4 – Teor de Nitrogênio Total (%) dos adsorventes (PM, PT, PS e CS) antes e depois da modificação química com EDTA.

Amostra	Nitrogênio (%)
PT	0,16
PTE	0,87
PS	0,16
PSE	2,46
PM	0,07
PME	0,78
CS	1,36
CSE	3,75

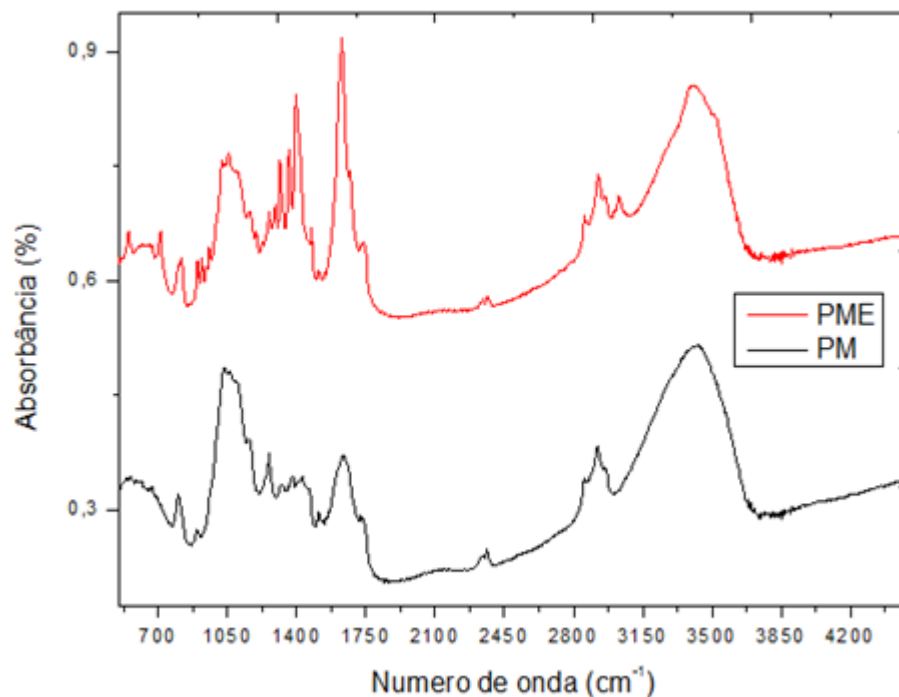
Fonte: Autoria própria.

Resultados semelhantes foram apresentados por Karnitz Junior (2017), que observou um aumento considerável no teor total de nitrogênio após a esterificação de bagaço de cana pelo mesmo procedimento aqui utilizado. O aumento do teor de nitrogênio comprova a incorporação do EDTA na estrutura lignocelulósica dos biossorventes aqui utilizados devido ao fato do EDTA apresentar duas funções amina em sua estrutura.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA QUÍMICA DOS BIOSSORVENTES

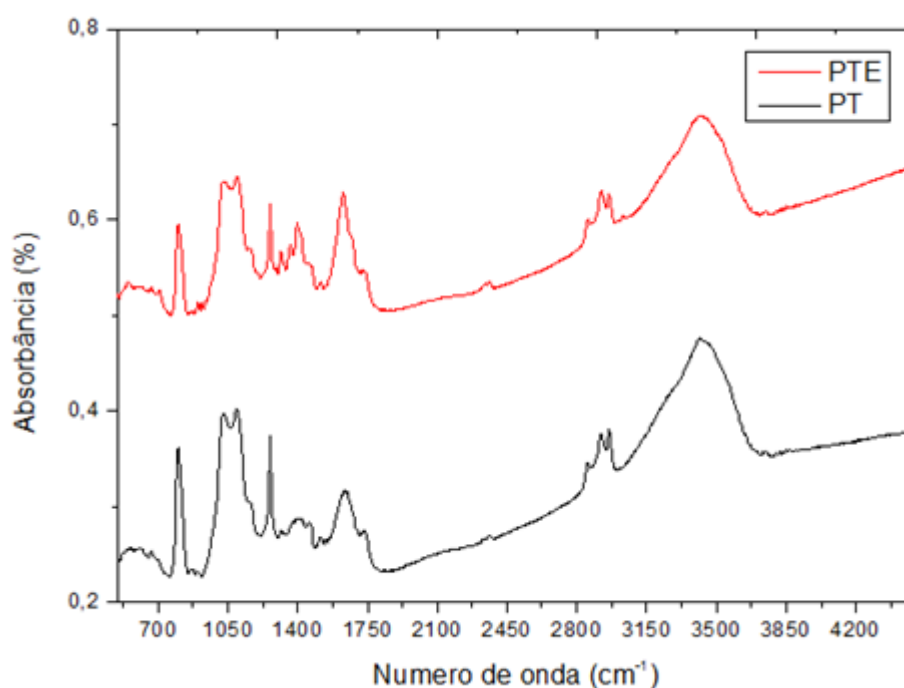
A análise em Espectrofotômetro de Infravermelho utilizando Transformada de Fourier Shimadzu Modelo Affinity One foi realizada com o intuito de verificar a incorporação do EDTA por meio dos espectros para as amostras de PM, PT, PS, CS, PME, PTE, PSE e CSE, que são apresentados nas Figuras 6, 7, 8 e 9.

Figura 6 – Espectros na região do infravermelho para palha de milho sem extrativos (PM) e para a palha de milho sem extrativos tratada com EDTA (PME).



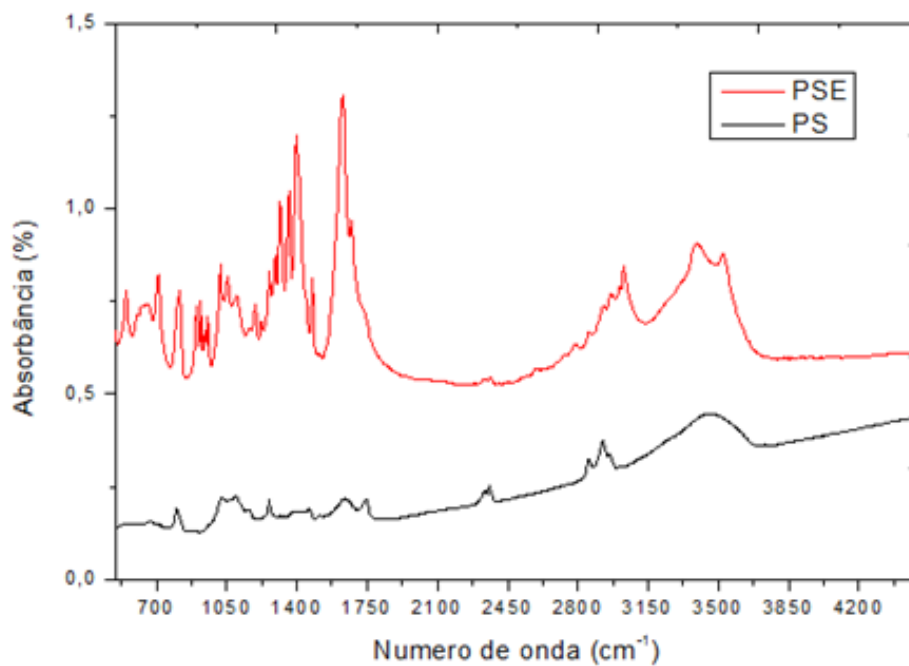
Fonte: Autoria própria.

Figura 7 – Espectros na região do infravermelho para palha de trigo sem extrativos (PT) e para a palha de trigo sem extrativos tratada com EDTA (PTE).



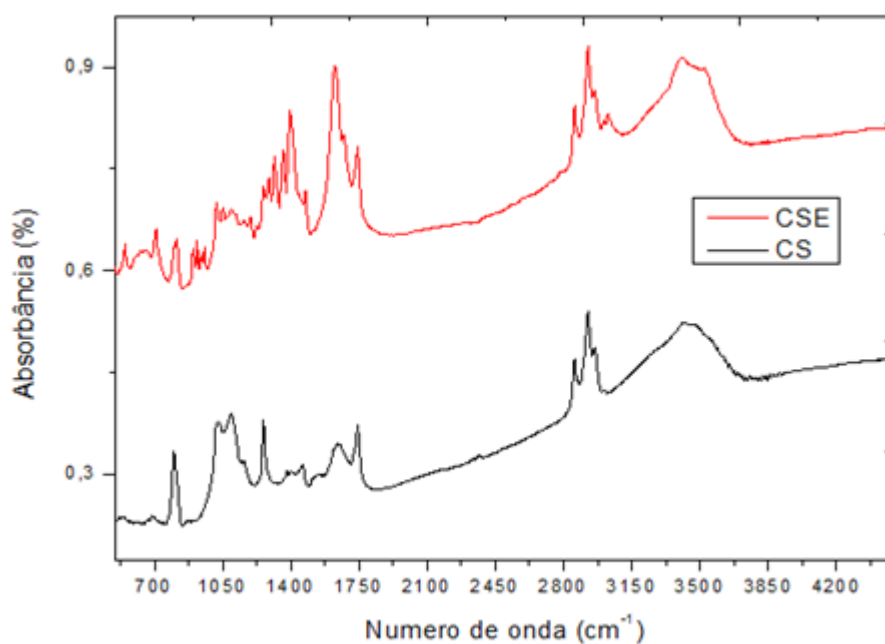
Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Espectros na região do infravermelho para palha de soja sem extrativos (PS) e para a palha de soja sem extrativos tratada com EDTA (PSE).



Fonte: Autoria própria.

Figura 9 – Espectros na região do infravermelho para casca de soja sem extrativos (CS) e para a casca de soja sem extrativos tratada com EDTA (CSE).

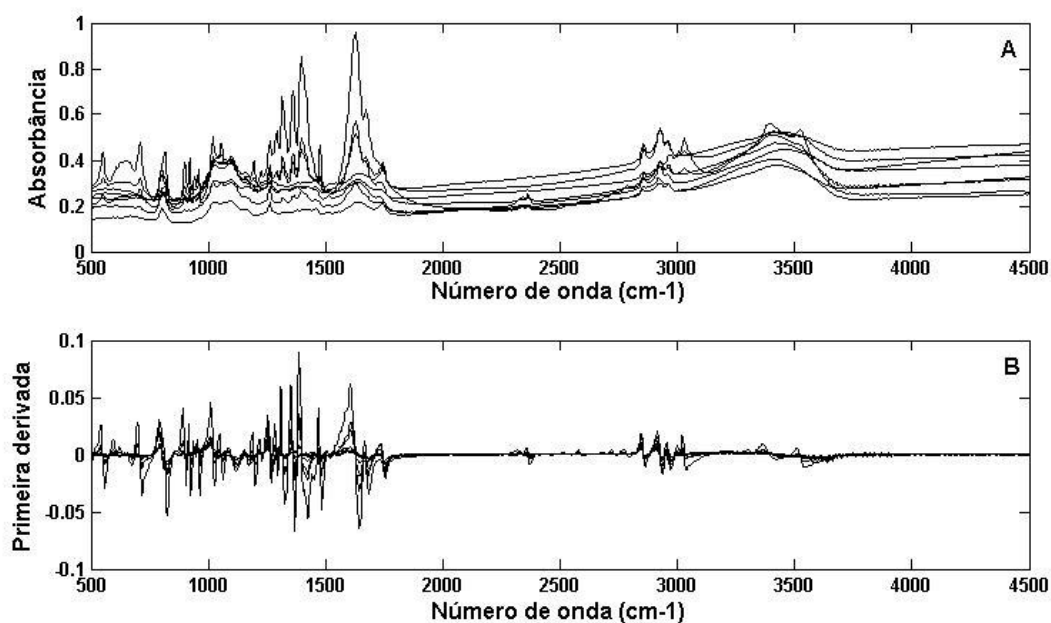


Fonte: Autoria própria.

Para uma melhor interpretação dos espectros obtidos na região do infravermelho médio, foi realizada a Análise dos Componentes Principais (PCA). Na realização da PCA, inicialmente os espectros são organizados no formato de uma matriz \mathbf{X} . Para tanto, cada linha da matriz \mathbf{X} contém um espectro enquanto cada coluna da matriz \mathbf{X} apresenta as informações nos diferentes números de onda observados no espectro de infravermelho. O princípio da PCA consiste em decompor a matriz \mathbf{X} em um produto de duas outras matrizes, uma matriz denominada de *scores* (\mathbf{T}) e outra chamada de *loadings* (\mathbf{P}^T) e isso acontece quando novos eixos, denominados componentes principais (PCs), são calculados.

Para a realização de tal análise foi necessário aplicar uma correção de linha de base. A figura 10A ilustra os espectros na região do infravermelho médio, de todas as amostras, enquanto que na figura 10B os referidos espectros são apresentados após uma correção de linha de base. Esta correção foi obtida através da primeira derivada empregando o algoritmo de Savitsky-Golay com janela de 5 pontos e polinômio de primeira ordem.

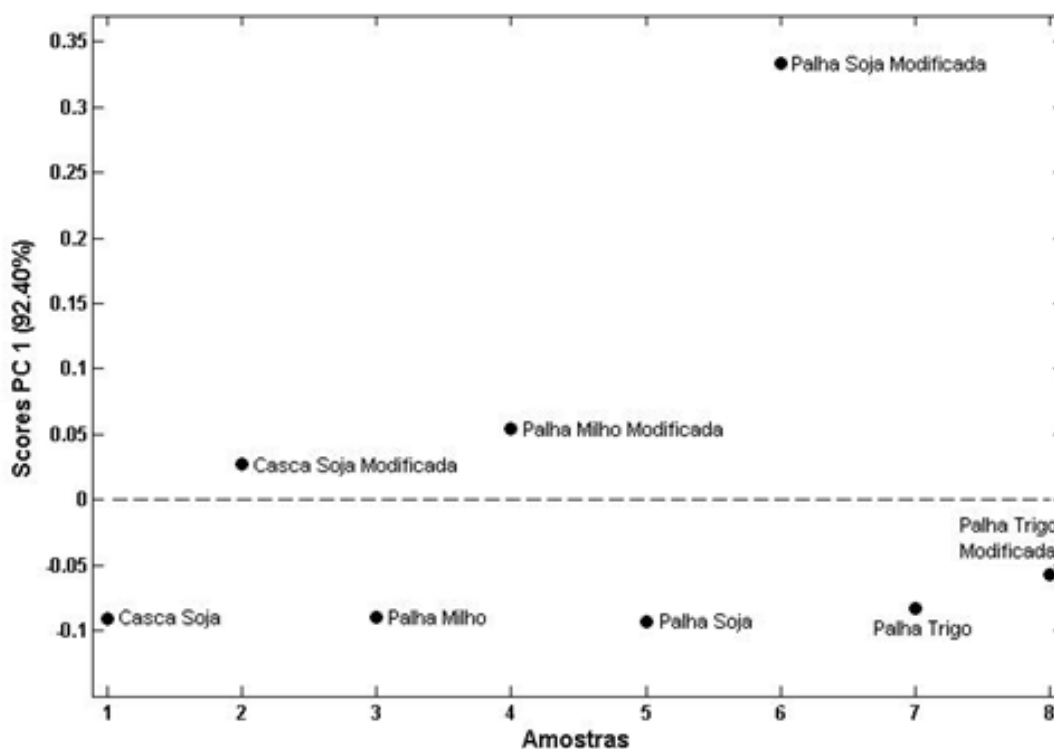
Figura 10 – Espectros das amostras. (A) Antes da correção de linha de base. (B) Após a correção de linha de base.



Fonte: Autoria própria.

A análise de componentes principais, realizada nos espectros após correção de linha de base, mostrou que a primeira PC já é suficiente para explicar mais de 90% da variância dos espectros de infravermelho médio. A Figura 11, referente ao gráfico de *scores*, mostra que de acordo com a PC1 na parte positiva são semelhantes às amostras de CSE, PME e PSE. Na parte negativa de PC1 verificou-se que ocorre semelhança entre as amostras de CS, PM, PS, PT, e PTE. Estes resultados sugerem que houve a incorporação do éster e carboxilato nas amostras de CSE, PME e PSE.

Figura 11 – Gráfico dos *scores*.

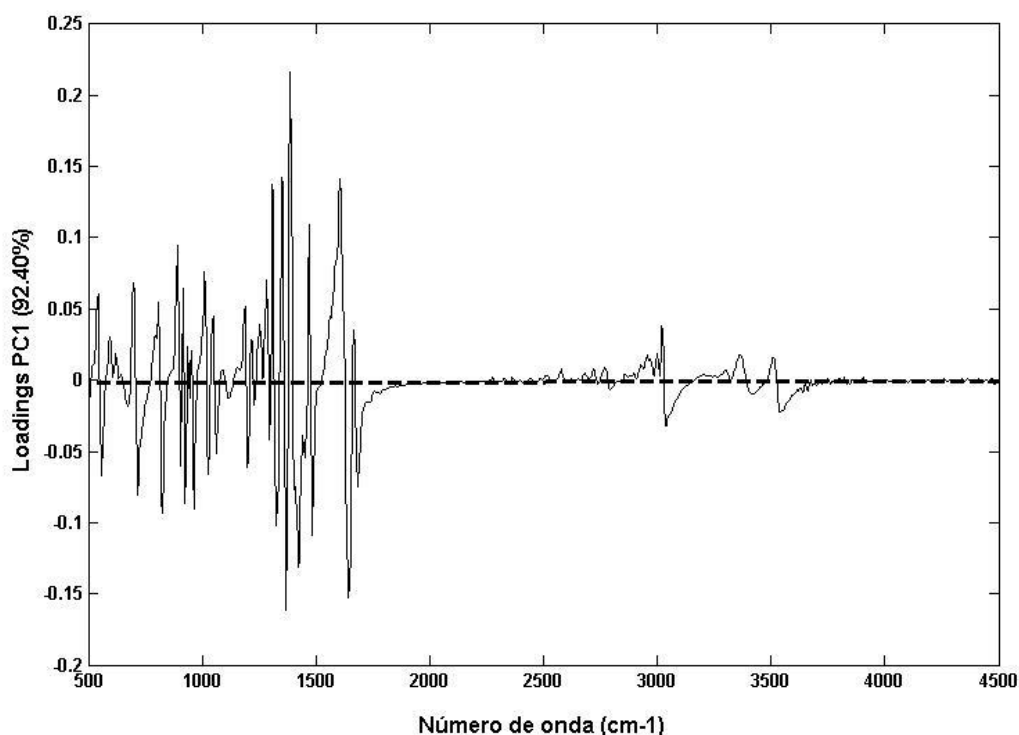


Fonte: Autoria própria.

Através do gráfico dos *loadings*, apresentado na Figura 12 pode-se identificar quais as partes do espectro que são responsáveis pela similaridade e diferenças entre as amostras, observada no gráfico dos *scores*. Na parte positiva da PC1, os *loadings* mostram bandas características das carbonilas de éster e carboxilato em $1743-1747\text{ cm}^{-1}$, pelo aparecimento ou aumento de bandas fortes, referente à

deformação axial de C=O de um éster, em 1633 cm^{-1} referente à deformação axial assimétrica do carboxilato e, em $1402\text{-}1408\text{ cm}^{-1}$ referente à deformação axial simétrica do carboxilato. Essas bandas são características das amostras modificadas e comprovam a incorporação do EDTA.

Figura 12 – Gráfico dos loadings.



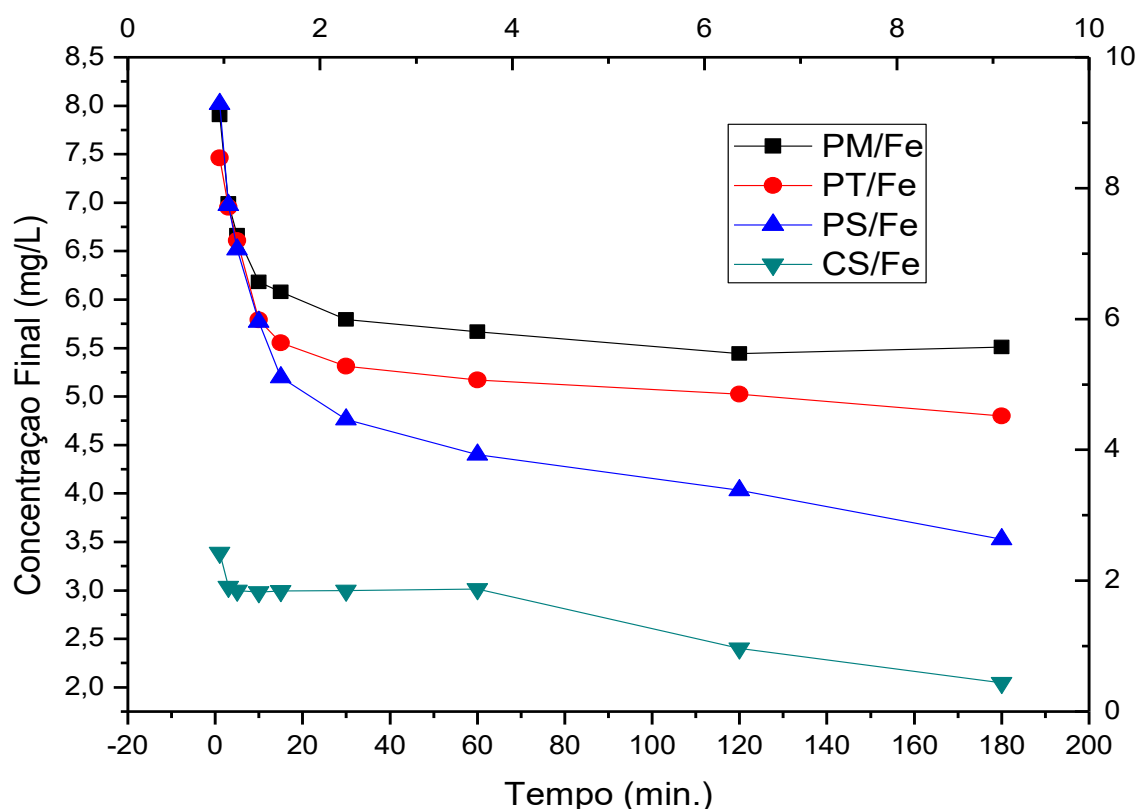
Fonte: Autoria própria.

Resultados semelhantes foram obtidos por Pereira, Gurgel e Gil (2010), que caracterizaram serragem, serragem modificada com EDTA, bagaço de cana e bagaço de cana modificado com EDTA. Em seus espectros foi observado o surgimento de bandas fortes em 1742 cm^{-1} para a serragem modificada e em 1741 cm^{-1} para o bagaço modificado, que correspondem ao estiramento do éster. Também notaram a ocorrência de bandas fortes em 1634 , 1596 e 1403 cm^{-1} para a serragem modificada e em 1633 , 1602 e 1406 cm^{-1} para o bagaço modificado, referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do íon carboxilato, respectivamente.

5.6 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO ENTRE ADSORVENTE E ADSORBATO

O estudo das propriedades de adsorção pelos bioadsorventes PM, PT, PS, CS, PME, PTE, PSE e CSE em relação ao ferro foi realizada por intermédio de um estudo cinético com o objetivo de se verificar o tempo de saturação e o tempo necessário para que o sistema entre em equilíbrio, como apresentado nas Figuras 13 e 14.

Figura 13 – Cinética de adsorção de ferro pelos bioadsorventes PM, PT, PS e CS.

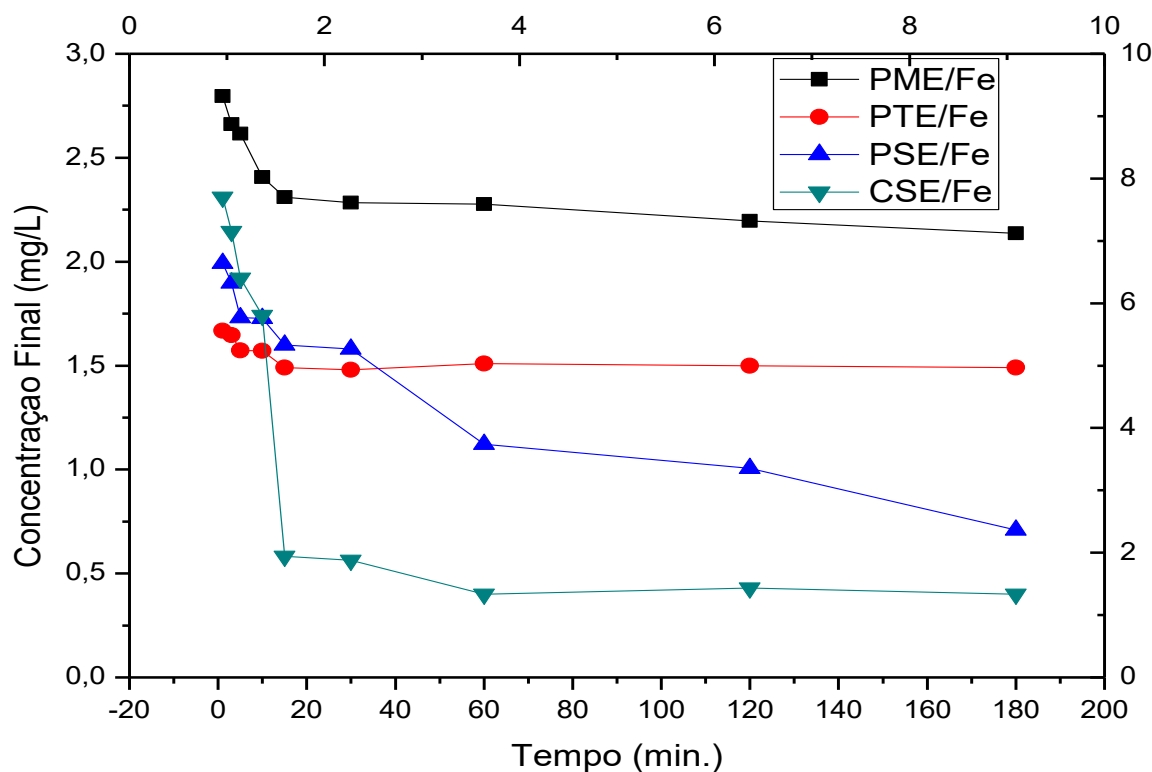


Fonte: Autoria própria.

Segundo a figura 13 é possível observar que para todos os resíduos agrícolas, ainda não modificados, é necessário um tempo inferior a 30 minutos para que o sistema entre em equilíbrio. Observa-se também que os sistemas adsorptivos

não foram tão eficientes por apresentar teores de adsorção entre 70 e 80% em relação à concentração inicial de metais em solução (10 mg/L).

Figura 14 – Cinética de adsorção de ferro pelos biossorventes PME, PTE, PSE e CSE.



Fonte: Autoria própria.

Segundo a Figura 14 é possível observar que para todos os resíduos agrícolas modificados, é necessário um tempo inferior a 15 minutos para que o sistema entre em equilíbrio. Observa-se também que os sistemas adsorptivos foram mais eficientes por apresentar teores de adsorção de 95% em relação ao material inicial de metais em solução (10 mg/L).

Conclui-se que os biossorventes agrícolas modificados com EDTA apresentaram maior eficiência na adsorção do ferro, o que se deve à ligação entre o adsorbato e os grupos carboxilatos e aminas presentes no EDTA incorporado aos resíduos, ocasionando a formação de complexos. Vale destacar que o biossorventes

agrícola que apresentou melhor resultado foi a casca de soja modificada (CSE), apresentando 95% de adsorção em relação aos materiais iniciais.

CONCLUSÃO

Como esperado os bioissorventes de milho, trigo e soja, apresentaram grande eficácia na remoção dos íons ferro presentes em corpos hídricos. Mas ao serem modificados quimicamente com EDTA os bioissorventes exibiram maiores capacidades de adsorção do metal.

A eficácia da metodologia utilizada na etapa de pré-tratamento dos resíduos PM, PT, PS e CS foi comprovada pela perda de massa em gramas dos resíduos agrícolas após cada etapa de extração ter apresentado uma perda de 30,17% de hemiceluloses para a PM, 30,00% para a PT, 32,17% para a PS e 35,83% para a CS. Valores estes condizentes com a literatura.

O mesmo se aplica à etapa de modificação química destes bioissorventes com o EDTA como agente quelante, pois as três etapas de análises utilizadas para a comprovação da incorporação do EDTA na estrutura lignocelulósica destes bioissorventes foi condizente com a literatura, apresentando ganho de massa de 10,75% para a PM, 11,00% para a PT, 8,80% para a PS e 33,00% para a CS após suas respectivas modificações químicas. Houve também um aumento considerável do teor de nitrogênio para todos os bioissorventes modificados. Em relação à caracterização da estrutura química destes bioissorventes por FTIR, esta análise comprovou a incorporação do EDTA pela reação de esterificação das hidroxilas contidas em suas estruturas pelo surgimento de bandas características das carbonilas de éster e carboxilado nas amostras modificadas.

A etapa do estudo cinético de adsorção entre adsorvente e adsorbato comprovou a maior eficiência dos bioissorventes modificados quimicamente com EDTA, pois todos os resíduos agrícolas modificados apresentaram teores de adsorção de 95% em relação à concentração inicial de íons ferro contidos em solução, enquanto os bioissorventes não modificados apresentaram teores de adsorção inferiores que variaram entre 70 e 80%.

Desta forma, os bioissorventes aqui desenvolvidos são eficazes no tratamento de água, por causar uma melhoria na qualidade de vida da população pela melhoria da qualidade da água disponível, por tratarem de materiais de baixo custo e por contribuir para a diminuição do volume de biomassa vegetal descartada por produtores rurais.

REFERÊNCIAS

BRASIL, CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 18 mar. 2005. p.58-63. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

BRASIL, Ministério da Saúde. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. **Diário Oficial da União da República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 26 mar. 2004. Disponível em:<http://bvsms.saude.gov.br/bvs/publicacoes/portaria_518_2004.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2017.

BROWNING, B. L. **Methods of wood chemistry**. New York: Interscience Publishers, 1967. v.2. p. 561-587.

CORREIA, Tiago B. et al. CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA E CALORIMÉTRICA DE CASTANHOLA. In: Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria, 4., 2014, Serra Negra. Anais eletrônicos... São Paulo: Serra Negra, 2014. Disponível em:<<http://abratec.com.br/cbratec9/trabalhos/146H.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Etanol lignocelulósico**. Disponível em:<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/agroenergia/arvore/CONT000g63ym1g e02wx5ok0o71pxtm0b852y.html>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

FERNANDEZ, Liana L. et al. Ferro e neurodegeneração. **Scientia Medica**, Porto Alegre, v. 17, n. 4, p. 218-224, out./dez. 2007. Disponível em:<<http://revistaseletronicas.pucrs.br/ojs/index.php/scientiamedica/article/viewFile/2112/2632>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

GRASSI, Marco T. As águas do planeta Terra. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Ed. Especial, n.1, p.1-10. mai. 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/01/aguas.pdf>> Acesso em: 30 nov. 2017.

GONÇALVES, Thays R. **Adsorção de Cu II em lignina e celulose obtida a partir de resíduos agrícolas**. 2015. 63 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Coordenação de Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015. Disponível em:<<http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/4906>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

HIOKA, Noboru. A QUIMIOMETRIA NOS CURSOS DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: PROPOSTA DO USO DA ANÁLISE MULTIVARIADA NA DETERMINAÇÃO DE pKa. **Química Nova**, vol. 37, n.8, p.1417-1425, 2014.

Disponível em: <<http://quimicanova.s bq.org.br/imagebank/pdf/v37n8a24.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

KARNITZ JUNIOR, Osvaldo. **Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso destes materiais na adsorção de metais pesados em solução aquosa.** 2007. 113 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos) – Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2007. Disponível em: <<http://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2308>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

MEDEIROS, Miguel A. Ferro. **Química Nova na Escola**, vol. 32, n.3, p.208-209, 2010. Disponível em: <http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc32_3/11-EQ-6809.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2017.

NASCIMENTO, Ronaldo F. et al. **ADSORÇÃO**: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. p.13-16. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/270272604_Adsorcao_aspectos_teoricos_e_aplicacoes_ambientais>. Acesso em: 30 nov. 2017.

NASUHA, N.; HAMEED, B. H. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto NaOH-modified rejected tea. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 783–786, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138589471001096X>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

OLIVEIRA, A. D.; SCHMIDT, G.; FREITAS, D.M. Avaliação de teor de ferro em águas subterrâneas de alguns poços tubulares, no plano diretor de Palmas/ TO, 2004. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/puertorico29/gilda.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

PEREIRA, F. V.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. Removal of Zn²⁺ from aqueous single metal solutions and electroplating wastewater with wood sawdust and sugarcane bagasse modified with EDTA dianhydride (EDTAD). **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, p. 856-863, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409019153>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

POPPI, Ronei J. SOUZA, André M. EXPERIMENTO DIDÁTICO DE QUIMIOMETRIA PARA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DE ÓLEOS VEGETAIS COMESTÍVEIS POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO MÉDIO E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS: UM TUTORIAL, PARTE I. **Química Nova**, v.35, n.1, p. 223-229, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n1/v35n1a39.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

RAMOS, Marcos H. C. **Remoção de cor, ferro e manganês de águas com matéria orgânica dissolvida por pré-oxidação com dióxido de cloro, coagulação e filtração.** 2010. 114 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental, Universidade de Ribeirão Preto,

Ribeirão Preto, 2010. Disponível em: < <http://docplayer.com.br/15995929-Marcos-henrique-centurione-ramos.html> >. Acesso em: 30 nov. 2017

RUTHVEN, Douglas M. **Principles of adsorption and adsorption processes**. Nova York: John Wiley & Sons, 1984. p.1-3. Disponível em:< <http://aevnmont.free.fr/SACH-BOOKS/Adsorption/Ruthven-Adsorption.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

SANTOS, Fernando A. et al. Potencial da palha de cana-de-açúcar para produção de etanol. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 5, p. 1004 – 1010, 2012. Disponível em:< <http://www.scielo.br/pdf/qn/v35n5/a25v35n5.pdf>>. Acesso em: 30 nov. 2017.

SCHAFHAUSER, Bruno H. **Estudo da adsorção de chumbo II em lignina modificada a partir do resíduo do milho**. 2014. 58 f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Coordenação de Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014. Disponível em:< http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5825/1/CM_COEAM_2014_1_03.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2017.

SILVA, Roberta P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 88 f. Tese (Doutora Ciência/Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010. Disponível em:< https://repositorio.ufrn.br/jspui/bitstream/123456789/12767/1/RobertaPS_TESE.pdf>. Acesso em: 30 nov. 2017.

SIQUEIRA, A. M. A.; GONÇALVES, S.; ARRURA, S. Papel adverso do ferro no organismo, **Comunicação em ciência da saúde**, v. 17, n. 3, 2006. Disponível em: < http://www.escs.edu.br/pesquisa/revista/2006Vol17_3art7papeladverso.pdf> Acesso em: 30 nov. 2017.