



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO EM TURFA.
POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE UM
BIOADSORVEDOR NATURAL EM SISTEMAS DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientadora:
Dra. Maria Aparecida Faustino Pires**

São Paulo

1999

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO EM TURFA.
POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE UM
BIOADSORVEDOR NATURAL EM SISTEMAS DE
TRATAMENTO DE EFLUENTES**

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientadora :
Dra. Maria Aparecida Faustino Pires

SÃO PAULO

1999



*À minha mulher Ana
Cristina , por todo amor,
carinho e paciência
dedicada durante essa
etapa da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares e ao Departamento de Engenharia Química Ambiental pela oportunidade de execução deste trabalho.

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires pela orientação, amizade e incentivo.

Ao Dr. Casimiro Sepúlveda Munita pela co-orientação e a todos os membros da Supervisão de Radioquímica pelo suporte técnico e apoio na execução dos trabalhos desenvolvidos em laboratório.

À Dra. Ana Maria Graciano Figueiredo pelas sugestões, colaboração e incentivo ao trabalho.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

Aos colegas da Divisão de Diagnóstico Ambiental do Departamento de Engenharia Química Ambiental, em especial à Lídia Katsuóka e Daniel Temponi Lebre pelo apoio, amizade sincera e horas de discussão sobre as perspectivas das nossas atividades científicas.

Ao Prof. Dr. Milton Caetano Ferreroni pela atenção e pelas sugestões na realização dos experimentos físico-químicos.

Aos amigos do Laboratório Analítico Instrumental da Divisão de Caracterização de Materiais pela ajuda e suporte técnico.

A todos os meus amigos e familiares que colaboraram de alguma forma para a realização deste trabalho.

ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO EM TURFA. POTENCIALIDADE DE UTILIZAÇÃO DE UM BIOADSORVEDOR NATURAL EM SISTEMAS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES.

Sérgio Luis Graciano Petroni

RESUMO

A turfa é um material natural, abundante, de baixo custo, amplamente estudado como adsorvedor biológico na remoção de substâncias perigosas de águas residuárias. A potencialidade desse material foi estudada com relação à possibilidade de utilização em sistemas de remoção de metais pesados de águas e efluentes. O presente estudo detalha o comportamento da adsorção dos íons zinco e cádmio de soluções aquosas utilizando uma turfa comercialmente disponível no mercado, proveniente do município de Balneário Arroio do Silva, Estado de Santa Catarina, Brasil. Inicialmente a turfa foi caracterizada com relação ao seu conteúdo de matéria orgânica e à suas propriedades adsorptivas. Dessa forma, foram determinados pH, matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, massa específica e área de superfície específica segundo técnicas apropriadas. A turfa apresentou-se como sendo um solo ácido, com elevado teor de matéria orgânica e elevada capacidade de troca de cátions. A eficiência da adsorção dos íons metálicos pela turfa foi estudada em experimentos conduzidos em batelada e em coluna, utilizando soluções de traçadores radioativos dos metais obtidos a partir dos seus isótopos ^{65}Zn e ^{115}Cd . Isotermas de equilíbrio foram construídas em pH 4,5 e os resultados foram bem representados pela equação de Langmuir, onde foram gerados coeficientes de correlação superiores a 0,99 para ambos os metais. A eficiência de retenção dos íons metálicos pela turfa foi estudada em experimentos em colunas, percolando soluções dos íons em diferentes condições de pH inicial, variando de 2 a 6,5. Os resultados demonstraram que as colunas de turfa são capazes de reter mais de 98% dos metais nas soluções em uma faixa de pH que vai de 3,5 a 6,5. A influência de outros íons interferentes durante o processo de adsorção dos metais, tais como Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} , foi estudada em pH 4, onde foi verificada a redução das porcentagens de retenção dos metais em função do aumento das concentrações dos interferentes nas soluções.

ADSORPTION STUDIES OF ZINC AND CADMIUM ON PEAT. POTENTIAL USE OF A NATURAL BIOSORBENT IN WASTEWATER TREATMENT

Sérgio Luis Graciano Petroni

ABSTRACT

Peat is a natural, abundant, low cost material widely studied as a biological sorbent in the removal of hazardous substances from wastewaters. Potential of such material was studied related to the possibility of its utilization in heavy metal removal treatment processes from waters and effluents. This study details the sorption behavior of zinc and cadmium ions from aqueous solutions using a commercially available peat from Balneário Arroio do Silva, Santa Catarina, Brazil. Firstly peat sample was characterized in order to identify the properties related to the organic matter content and to the sorption process of the metals. Measurements of pH, organic matter content, cationic exchange capacity, bulk density and specific surface area were carried out according to appropriated techniques. Peat was recognised as an acid soil, with a high organic matter content, and a great capacity to exchange cations. The sorption efficiency of the metallic ions was also investigated. The study was carried in batch and column experiments using radiotracers solutions of the referred metals from its radioisotopes ^{65}Zn and ^{115}Cd . Sorption isotherms were determined at pH 4.5 and Langmuir equation was fitted to the results with a correlation coefficient higher than 0.99 for both metals. The metal removal efficiency was studied in column experiments by percolating different unbuffered solutions at initial pH values ranging from 2 to 6.5. The results showed that peat columns are able to retain over than 98% of metals in solution in a range of pH from 3.5 to 6.5. The influence of other ions during the sorption process, such as Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} and Al^{3+} , was also investigated in pH 4, where decrease in efficiency of metal removal was observed with the increase of interferent ions concentration in the solutions.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
LISTA DE FIGURAS	vi
LISTA DE TABELAS	vii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. OBJETIVOS.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. CARACTERÍSTICAS DA TURFA.....	5
2.1.1. ASPECTOS GERAIS.....	7
2.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA NA TURFA.....	10
2.2.1. FORMAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS.....	13
2.2.2. ESTRUTURA MOLECULAR.....	14
2.2.3. INTERAÇÃO ENTRE AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E OS METAIS.....	17
2.2. ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO PELA TURFA.....	19
2.2.1. ISOTERMAS DE LANGMUIR.....	22
2.2.1.1. EQUAÇÃO DE LANGMUIR.....	22
2.3. ASPECTOS GERAIS SOBRE A POLUIÇÃO DOS METAIS NO MEIO AMBIENTE.....	26

2.3.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS E TOXICIDADE DOS METAIS EM ESTUDO.....	28
2.3.1.1. ZINCO.....	28
2.3.1.2. CÁDMIO.....	30
2.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO.....	35
3.2. REAGENTES.....	36
3.3. SOLUÇÕES.....	37
3.4. SOLUÇÕES DE TRAÇADORES.....	39
3.5. DESCRIÇÃO DA TURFA UTILIZADA.....	40
3.5.1. TRATAMENTO DA TURFA.....	41
3.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA TURFA.....	43
3.6.1. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA.....	43
3.6.2. DETERMINAÇÃO DO pH.....	44
3.6.3. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO E MATÉRIA ORGÂNICA.....	45
3.6.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC).....	46
3.6.5. MASSA ESPECÍFICA (ρ).....	46
3.6.6. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S).....	47
3.6.7. ANÁLISE TÉRMICA.....	49
3.7. ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	51
A) Ensaios em Batelada.....	52

2.3.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS E TOXICIDADE DOS METAIS EM ESTUDO.....	28
2.3.1.1. ZINCO.....	28
2.3.1.2. CÁDMIO.....	30
2.4. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS.....	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO.....	35
3.2. REAGENTES.....	36
3.3. SOLUÇÕES.....	37
3.4. SOLUÇÕES DE TRAÇADORES.....	39
3.5. DESCRIÇÃO DA TURFA UTILIZADA.....	40
3.5.1. TRATAMENTO DA TURFA.....	41
3.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA TURFA.....	43
3.6.1. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA.....	43
3.6.2. DETERMINAÇÃO DO pH.....	44
3.6.3. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO E MATÉRIA ORGÂNICA.....	45
3.6.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA (CTC).....	46
3.6.5. MASSA ESPECÍFICA (ρ).....	46
3.6.6. ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S).....	47
3.6.7. ANÁLISE TÉRMICA.....	49
3.7. ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	51
A) Ensaios em Batelada.....	52

B) Ensaios em Coluna.....	53
3.7.1. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	54
3.7.2. INFLUÊNCIA DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO.....	55
3.7.3. INTERFERENTES.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA.....	56
4.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO.....	67
4.2.1. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO.....	67
4.2.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH.....	78
4.2.3. INTERFERENTES.....	81
5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS.....	88
ANEXO 1.....	93
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Mecanismos de formação das substâncias húmicas.....	14
Figura 2 - Uma das primeiras formulações estruturais da molécula do ácido húmico, pelo pesquisador alemão FUCHS (1931).....	16
Figura 3 - Estrutura hipotética do ácido húmico mostrando os grupos OH fenólicos ligados e livres, quinonas, nitrogênio, oxigênio e grupos COOH distribuídos nos anéis aromáticos.....	16
Figura 4 - Modelo de estrutura do ácido fúlvico de acordo com BUFFLE (1977).....	17
Figura 5 - Grupos funcionais nas moléculas de substâncias húmicas : “ <i>situs</i> ” de complexação em potencial.....	17
Figura 6 - Formas de interação do Cu^{2+} com os grupos funcionais das substâncias húmicas.....	18
Figura 7 - Representação esquemática dos ensaios realizados em batelada.....	52
Figura 8 - Representação esquemática dos ensaios realizados em coluna.....	53
Figura 9 - Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) da turfa.....	65
Figura 10 - Cinética de adsorção do Zn e do Cd pela turfa.....	68
Figura 11 - Isotermas de adsorção.....	72
Figura 12 - Isotermas de adsorção linearizadas.....	73
Figura 13 - Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função do pH inicial das soluções percoladas.....	79
Figura 14 - Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Na^+	83
Figura 15 - Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Ca^{2+}	83
Figura 16 - Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Fe^{3+}	84
Figura 17 - Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Al^{3+}	84
Figura 18 - Visualização da turfa nas formas: <i>in natura</i> sem tratamento (A); seca ao ar sem tratamento (B); e úmida tratada (C), para utilização nas colunas.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Graus de humificação da turfa.....	6
Tabela 2 - Definições para os constituintes da matéria orgânica da turfa.....	11
Tabela 3 - Revisão histórica do estudo da química do húmus.....	11
Tabela 4 - Distribuição usual para a composição elementar das substâncias húmicas.....	15
Tabela 5 - Valores Máximos Permissíveis das concentrações de alguns metais em águas segundo as Legislações Estadual e Federal (CETESB, 1991) e Portaria do Ministério da Saúde (1990).....	27
Tabela 6 - Características dos traçadores utilizados.....	39
Tabela 7 - Análise espectrográfica da turfa.....	57
Tabela 8 - Caracterização física e química da turfa.....	57
Tabela 9 - Classificação das turfás em função do pH.....	60
Tabela 10 - Valores aproximados das capacidades de troca catiônica de alguns constituintes do solo.....	61
Tabela 11 - Perda de massa em função da temperatura.....	65
Tabela 12 - Cinética de adsorção do Zn pela turfa.....	67
Tabela 13 - Cinética de adsorção do Cd pela turfa.....	68
Tabela 14 - Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Zn pela turfa.....	70
Tabela 15 - Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cd pela turfa.....	71
Tabela 16 - Constantes de Langmuir.....	73
Tabela 17 - Algumas propriedades dos íons metálicos.....	75
Tabela 18 - Área de superfície específica calculada para os metais estudados.....	76
Tabela 19 - Influência do pH no processo de adsorção do Zn pela turfa.....	78
Tabela 20 - Influência do pH no processo de adsorção do Cd pela turfa.....	79

Tabela 21 - Porcentagem de Zn na solução efluente em função da concentração do íon interferente.....	81
Tabela 22 - Porcentagem de Cd na solução efluente em função da concentração do íon interferente.....	82
Tabela 23 - Sódio e Cálcio (em mg.L ⁻¹) em águas de abastecimento em diferentes localidades da cidade de São Paulo.....	86

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

O lançamento de metais pesados por descargas de efluentes industriais e esgotos domésticos nos corpos d'água vem aumentando muito nos últimos anos, comprometendo assim a qualidade dessas águas.

Atualmente, os métodos existentes para a redução da concentração de metais pesados em águas e efluentes apresentam dificuldades de aplicação e custo elevado, além de suas eficiências serem relativamente baixas. Na indústria, são poucos os casos em que se utilizam técnicas alternativas para redução dos teores desses metais nos seus efluentes. Na grande maioria dos casos, a precipitação química é a técnica utilizada. Processos mais eficientes como o de osmose reversa, ultrafiltração e troca iônica, ainda não apresentam aplicação prática relevante no campo de tratamento de efluentes industriais por apresentarem custo elevado e dificuldade de operação.

A utilização de adsorvedores biológicos no tratamento de efluentes e águas residuárias vem sendo abordada como uma possibilidade eficaz e barata de solucionar problemas ambientais relacionados à contaminação dos corpos d'água por despejos de origem industrial e doméstica. Materiais como o carvão da casca de coco, a casca de amendoim, a farinha de osso e a turfa, podem desempenhar um importante papel na descontaminação de efluentes e águas com elevados teores de metais pesados devido à alta afinidade adsorptiva que esses materiais apresentam por esses elementos (AZAB & PETERSON, 1989).

Nos últimos vinte anos, a turfa tem sido amplamente estudada como uma alternativa tecnológica de utilização como um bioadsorvedor de baixo custo aplicado ao tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados e outras substâncias tóxicas (COUILLARD, 1994). Novas tecnologias vêm sendo propostas acerca do emprego da turfa nesses sistemas de tratamento físico-químico, como por exemplo :

- Turfas ativadas: utilizadas para a redução da concentração de metais pesados em águas residuárias, geradas em depósitos onde são confinados resíduos sólidos perigosos (D'AVILA *et al*, 1991);
- Processos de biofiltração em leito orgânico: aplicáveis ao tratamento de efluentes industriais e águas residuárias para satisfazer as necessidades de pequenas comunidades (até 2000 habitantes) e pequenas indústrias. Nesses processos, a turfa é utilizada como adsorvedor para a redução das concentrações excessivas de matéria orgânica, nutrientes, metais pesados e outras substâncias químicas tóxicas (BUELNA, 1994).

A proposta deste trabalho surgiu da possibilidade de se verificar a potencialidade das turfas brasileiras com relação ao seu uso em sistemas de tratamento de águas contaminadas por metais pesados, visto que o Brasil possui uma reserva de turfa estimada em 1,6 bilhões de metros cúbicos distribuídos em mais de duzentas turfeiras ao longo do seu território (PLANO 2015, 1993). Além disso, no início da década de oitenta, após a crise do petróleo, um grande número de trabalhos sobre a utilização da turfa como veículo energético foi produzido no Brasil, dado o seu elevado teor de carbono e seu conteúdo energético (SOUZA, 1985). No entanto, poucos estudos são encontrados na literatura referentes à utilização de turfas nacionais aplicadas ao tratamento de águas contaminadas.

Na intenção de se investigar a possibilidade da utilização de turfas nacionais para este fim, além de se criarem ferramentas para o desenvolvimento de novas tecnologias ampliando as estratégias de tratamento, tornou-se necessário um estudo mais detalhado sobre as características desse material, bem como as variáveis envolvidas no seu comportamento durante o processo de adsorção de metais.

Para isso, lançou-se mão de técnicas analíticas apropriadas para a caracterização do material com relação às substâncias responsáveis pela adsorção dos metais, com o principal objetivo de se compreender melhor o processo de interação turfa – metal.

Na etapa de dimensionamento dos sistemas de remoção de metais em colunas ou leitos filtrantes que utilizam a turfa como adsorvedor, devem ser

estabelecidas as condições ótimas para a operação desses sistemas. Para isso, foram realizados ensaios termodinâmicos, de influência do pH e análise de interferentes em batelada e em colunas com a turfa sob diversas condições. A utilização de traçadores radioativos auxiliou, de forma rápida e precisa, na avaliação de parâmetros como eficiência de remoção dos metais das soluções submetidas ao contato com a turfa, nos experimentos realizados em batelada e em coluna.

1.1.1. OBJETIVOS

GERAIS

- Avaliar a capacidade de adsorção de alguns metais pesados em soluções aquosas, utilizando a turfa como adsorvedor, permitindo o uso em sistemas de tratamento e ampliando as estratégias no controle de poluentes.

ESPECÍFICOS

- Atualizar e consolidar as informações técnicas e científicas disponíveis relacionadas à adsorção de metais pesados sobre a turfa;
- Caracterizar amostras de turfa proveniente de uma turfeira localizada no município de Balneário Arroio do Silva (SC), visando as propriedades relacionadas às suas capacidades adsorptivas no processo de interação com os metais;
- Realizar o estudo de equilíbrio, de influência do pH e de interferentes no processo de adsorção dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} pela turfa, visando o dimensionamento de sistemas de remoção de metais em colunas ou leitos filtrantes.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CARACTERÍSTICAS DA TURFA

A turfa é o primeiro produto da evolução da série dos combustíveis fósseis sólidos (turfa, linhito, carvão, antracito), de idade geologicamente recente e constituída de uma mistura heterogênea de materiais orgânicos decompostos e de materiais inorgânicos que se acumularam em ambientes saturados d'água (PLANO 2015, 1993).

Sob a denominação técnica de biomassa, a turfa também pode ser definida como um solo rico em matéria orgânica, de coloração variável entre o marrom escuro e o preto, de consistência branda quando molhada e tenaz quando seca. É formada a partir da decomposição parcial da matéria orgânica vegetal em um ambiente úmido e anóxico, onde o acúmulo do material é necessariamente mais rápido do que sua decomposição. Sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso e altamente polar, com alta capacidade de adsorção e troca de cátions (COUPAL & LALANCETTE, 1976). Seu teor de umidade *in situ* é geralmente elevado (80-90%) (FUCHSMAN, 1986).

Uma classificação criada por Van Post define a turfa segundo o seu grau de humificação em 10 classes, de H1 a H10. A turfa pouco decomposta, H1 a H3, é denominada turfa fibrosa, ou turfa branca. A turfa medianamente decomposta, H4 a H6, turfa escura ou turfa hêmica, apresenta-se com suas estruturas vegetais em fase de dissolução. A turfa muito decomposta, classes H7 a H10, apresenta-se como uma massa gelatinosa, de cor marrom-preta, e com poucas fibras. Esta é denominada turfa preta ou sáprica (FUCHSMAN, 1980). A Tabela 1 apresenta as diferentes características observadas na turfa em função do seu grau de humificação.

Tabela 1. Graus de humificação da turfa (FUCHSMAN, 1980).

Grau de humificação	Característica
H1	Turfa completamente não decomposta que, quando espremida, libera água quase clara. A planta permanece facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
H2	Turfa quase completamente não decomposta que, quando espremida libera água clara ou amarelada. A planta permanece ainda facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
H3	Turfa muito ligeiramente decomposta que, quando espremida, libera água marrom enlameada, mas sem deixar passar nenhuma turfa por entre os dedos. A planta permanece ainda identificável e não apresenta qualquer material amorfo.
H4	Turfa ligeiramente decomposta que, quando espremida libera água enlameada muito escura. Nada da turfa passa por entre os dedos, mas a planta permanece pastosa e perde algumas de suas características que a tornam identificável.
H5	Turfa moderadamente decomposta que quando espremida libera água muito enlameada com uma pequena quantidade de turfa granular amorfa escapando por entre os dedos. A estrutura da planta permanece indistinta, embora ainda seja possível reconhecer algumas características. O resíduo é muito pastoso.
H6	Turfa mais moderadamente decomposta, com uma estrutura muito indistinta da planta. Quando espremida cerca de um terço da turfa escapa por entre os dedos. O resíduo é muito pastoso, mas mostra a estrutura da planta mais distintamente do que antes de ser espremida.
H7	Turfa decomposta. Contém muito material amorfo, sendo a estrutura da planta levemente reconhecível. Quando espremida, cerca de metade da turfa escapa por entre os dedos. A água, se liberada, é muito escura e quase pastosa.
H8	Turfa altamente decomposta, com uma grande quantidade de material amorfo e estrutura da planta muito indistinta. Quando espremida, cerca de dois terços da turfa escapam por entre os dedos. Uma pequena quantidade de água pastosa pode ser liberada. O material da planta que permanece na mão consiste de resíduos tais como raízes e fibras, que resistem à decomposição.
H9	Turfa praticamente totalmente decomposta na qual não há quase nenhuma estrutura reconhecível da planta. Quando espremida é uma pasta quase uniforme.
H10	Turfa completamente decomposta, onde não é possível distinguir a estrutura da planta. Quando pressionada, toda a turfa escapa por entre os dedos.

A composição química da turfa é diretamente influenciada pelo tipo de vegetal que a originou (gramas, árvores, musgos ou outras plantas do pântano). De um modo geral, a fração de matéria inorgânica encontrada nas turfas é pequena quando comparada a de outros solos. Sendo assim, os componentes inorgânicos da turfa, formados principalmente por silte e argilas, contribuem muito pouco para o processo de sorção dos metais (KADLEC & KEOLEIAN, 1986).

2.1.1. ASPECTOS GERAIS (PLANO 2015, 1993)

Existem diferentes variedades de turfa em função das inúmeras espécies de vegetação que participaram da formação das turfeiras. As propriedades físico-químicas são extremamente variáveis, dependendo da origem, método de processamento e das condições de secagem, transporte e armazenamento. A cor varia entre o preto amarronzado e o amarelo, e o seu teor de umidade *in situ* é elevado, sendo comum teores da ordem de 90%. Pré-seca a 50% da umidade, sua composição média é de 40-50% de carbono, 25-35% de oxigênio, 12-20% de cinzas, 3-5% de hidrogênio e 2-4% de nitrogênio.

Em função da sua composição, a turfa apresenta-se como um material com alto conteúdo energético, tendo apresentado como uma de suas principais aplicações no Brasil, a sua utilização como veículo energético, principalmente no início da década de oitenta, época correspondente ao final da crise do petróleo.

As formas energéticas convencionais de utilização da turfa são a turfa moída, extrudada ou na forma de briquetes ou *pellets*. O poder calorífico superior da turfa com umidade entre 50 e 55% varia de 2.000 a 3.000 kcal.kg⁻¹; para a turfa seca ao ar, com umidade entre 25 e 50%, está em torno de 3.500 kcal.kg⁻¹; e para briquetes, com umidades entre 10 e 15%, está na faixa de 4.400 kcal.kg⁻¹.

Os usos consagrados da turfa energética ocorrem na geração de eletricidade em pequenas e médias centrais termoelétricas ou na geração de calor na indústria. Na gaseificação, devido ao alto teor de voláteis, de 60 a 70%, considera-se a turfa mais fácil de gaseificar que o carvão. No processo de

gaseificação a turfa produz 3,2 vezes mais metano que o carvão, possuindo baixo teor de enxofre, de 0,2 a 0,4%, e o dobro do teor de nitrogênio, o que implica em mais amônia como subproduto da gaseificação.

Além dessa aplicação, a turfa é vastamente utilizada até os dias de hoje na agricultura, tendo suas principais aplicações (KIEHL, 1985) : como solo agrícola, depois de drenada, a turfeira é preparada para receber as culturas; como fonte de matéria orgânica para fertilizar e melhorar as propriedades do solo, empregada sob a denominação de fertilizante orgânico simples; como portadora de matéria orgânica enriquecida de nutrientes minerais, comercializada como fertilizante organomineral; a turfa tem sido utilizada ainda como matéria prima na preparação de composto; como veículo para microorganismos inoculantes de sementes de leguminosas, etc.

HISTÓRICO DA UTILIZAÇÃO

A experiência brasileira com o uso da turfa teve início na época da II Guerra Mundial, quando a turfa do Vale do Paraíba foi utilizada na Estrada de Ferro Central do Brasil. Estudos pioneiros sobre geologia e técnicas de exploração datam dessa época, quando o INT – INSTITUTO NACIONAL DE TECNOLOGIA e o DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL fizeram análises sistemáticas de algumas amostras de turfa provenientes de diversas partes do País.

Contudo, somente a partir de 1979 a turfa no Brasil começou a ser objeto de programas sistemáticos de pesquisas geológicas, principalmente pela CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS em várias regiões do País. Após 1984, observa-se uma interrupção nos trabalhos dessas pesquisas. Mesmo assim, pesquisas de utilização da turfa como combustível tiveram prosseguimento, realizadas, dentre outros, pelo IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS.

RESERVAS BRASILEIRAS

De acordo com a CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (1982), estão cadastradas atualmente 66 áreas e faixas com mais de duzentas turfeiras, distribuídas nas seguintes regiões : Região Turfeira Amazônica; Região Turfeira do Sudeste; Região Turfeira do Nordeste; Região Turfeira Mineira e do Alto Rio São Francisco; Região Turfeira Baiana/Sergipana; Região Turfeira do Centro-Oeste e Região Turfeira do Sul.

O valor estimado para as reservas geológicas compreendidas nessas ocorrências é de 20 bilhões de metros cúbicos de turfa *in situ*. No entanto, os levantamentos das turfeiras no Brasil estão, em grande número, em estágios de identificação ou de fotointerpretação, com escassos programas de amostragens, insuficientes para avaliar as reservas com precisão.

Além disso, quando se levam em conta fatores como a espessura da turfeira, teor de cinzas, entre outros, essenciais para exploração econômica das turfeiras, pode ocorrer uma grande redução nos valores estimados. Assim, os recursos identificados no Brasil estão atualmente avaliados em torno de 1,6 bilhões de metros cúbicos relativos ao volume do material turfeiro *in situ*.

2.2. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE A MATÉRIA ORGÂNICA NA TURFA

A decomposição da matéria vegetal e animal no solo constitui um processo biológico básico no qual parte do carbono é recirculada à atmosfera sob a forma de CO₂, parte é associada a elementos como o N, P e S, como nutrientes para as plantas, parte é incorporada ao tecido microbiano do solo (biomassa do solo) e parte é convertida a húmus estável. Parte da fração do húmus natural já existente no solo é mineralizada, conseqüentemente a quantidade de matéria orgânica é mantida em um nível constante, como uma característica do solo e do seu sistema de manejo (STEVENSON, 1994).

O termo *matéria orgânica do solo* aqui empregado, deve compreender a quantidade total de material orgânico presente no solo, incluindo a litera, fração leve, biomassa microbiana, orgânicos solúveis em água e material orgânico estabilizado (húmus).

Como principais constituintes da matéria orgânica da turfa, podemos destacar as substâncias húmicas (subdivididas em ácidos húmicos e fúlvicos), e a humina.

A forte atração da turfa pela maioria dos metais de transição e por moléculas orgânicas polares deve-se ao elevado teor de substâncias húmicas na sua estrutura (COUPAL & LALANCETTE, 1976).

Por definição, tais componentes tem o seu significado bem estabelecido no estudo da química do húmus, conforme apresentado na Tabela 2. No entanto é importante ressaltar que, para se chegar à definição dos termos utilizados nos dias de hoje, o estudo da química do humus passou por um processo intenso de transformações desde as primeiras investigações realizadas, que datam, segundo a literatura, do ano de 1786. A Tabela 3 apresenta uma breve revisão histórica realizada por STEVENSON (1994), sobre a evolução científica dos métodos de extração, fracionamento e caracterização da matéria orgânica do solo no estudo da química do húmus.

Tabela 2. Definições para os constituintes da matéria orgânica da turfa.

TERMO	DEFINIÇÃO
Substâncias Húmicas	Série de substâncias de coloração amarelada a preta de alto massa molecular, formadas por reações secundárias de síntese. Tais substâncias podem ser caracterizadas como sendo ricas em grupos funcionais oxigenados, tais como COOH ácido, OH fenólico e/ou enólico, OH alcoólico e C=O de quinonas. O termo também é usado para descrever o material colorido extraído do húmus por características de solubilidade.
Ácido Húmico	Material orgânico de coloração escura que pode ser extraído do solo por um reagente alcalino diluído e precipitado pela acidificação com solução de ácido diluído.
Ácido Fúlvico	Fração da matéria orgânica da turfa solúvel em ambos os meios alcalino e ácido.
Humina	Fração da matéria orgânica do solo insolúvel em meio alcalino.

Fonte : STEVENSON (1994).

Tabela 3. Revisão histórica do estudo da química do húmus.

Fonte : STEVENSON (1994).

Acontecimento	Ano
F. Achard realiza a primeira tentativa de isolamento de substâncias húmicas de turfa utilizando solução alcalina, obtendo como resultado um precipitado amorfo de cor escura após acidificação, o que seria chamado mais tarde de ácido húmico.	1786
T. De Saussure introduz o termo <i>humus</i> (do latim, solo) para descrever o material orgânico de cor escura encontrado no solo. Verifica também, que esse material era mais rico em C e mais pobre em H e O do que a matéria vegetal da qual era derivado.	1804
J. W. Döbereiner designa o componente de cor escura proveniente da matéria orgânica do solo de <i>humussäure</i> , ou húmus ácido.	1822
C. Sprengel desenvolve procedimentos de preparação dos ácidos húmicos para o estudo de sua origem e natureza química, relacionando tais características à alta fertilidade dos solos ricos nessas substâncias.	1826 a 1837
J. J. Berzelius estende o estudo das propriedades químicas de substâncias húmicas extraídas de águas minerais e lodos ricos em óxido de ferro, as quais ele denomina de ácidos crênico e apocrênico.	1839

Tabela 2. Continuação.

Acontecimento	Ano
R. Hermann verifica a presença do N nas substâncias húmicas.	1845
G. J. Mulder classifica as substâncias húmicas pela coloração e por suas solubilidades nos seguintes grupos : (1) ulmina e humina - insolúvel em meio alcalino; (2) ácido úlmico (marrom) e ácido húmico (preto) - solúvel em meio alcalino; e (3) ácidos crênico e apocrênico - solúveis em água.	1862
Diversos esquemas de classificação para produtos isolados da decomposição da matéria vegetal e animal no solo são propostos, conforme revisões realizadas por S. A. Waksman e M. M. Kononova.	1863 a 1900
O. Schreiner e E. C. Shorey iniciam uma série de estudos de identificação de substâncias orgânicas no solo, estabelecendo após três décadas, a existência de mais de 40 componentes orgânicos no solo.	1908
S. Oden propõe uma nova classificação para as substâncias húmicas nos seguintes grupos : carvão de humus, ácido húmico, ácido himatomelânico (solúvel em álcool) e ácido fúlvico (fração amarelada).	1914
A. Schmook inicia o estudo estrutural e de formação das substâncias húmicas por microorganismos do solo.	1930
H. J. Page sugere o abandono do termo <i>humus</i> pelos diferentes sentidos atribuídos à palavra. O termo <i>matéria húmica</i> é proposto para descrever o colóide orgânico de coloração escura e alto massa molecular e o termo <i>matéria não-húmica</i> para as substâncias menos coloridas provenientes da decomposição da matéria vegetal e animal no solo (os ácidos fúlvicos foram incluídos nesse grupo).	
A teoria de que ácidos húmicos são formados a partir de moléculas de lignina modificadas é adotada e difundida por S. A. Waksman, W. Fuchs e outros.	1931
S. A. Waksman recomenda o abandono de toda a nomenclatura relacionada aos ácidos húmicos, exceto do termo <i>humus</i> , por razões históricas, para designar a matéria orgânica do solo como um todo.	1936
U. Springer subdivide o ácido húmico em duas frações : ácido húmico marrom e ácido húmico cinza, pela adição de um eletrólito (KCl) a uma concentração final de 0,1 N.	1938
Crescem as investigações sobre a origem e estrutura das substâncias húmicas. Trusov propõe a seguinte seqüência para o processo de humificação: (1) decomposição hidrolítica dos restos vegetais, com síntese de substâncias simples, de natureza aromática; (2) oxidação dessas substâncias por enzimas microbianas para formar as hidroxiquinonas; e (3) condensação das quinonas a produtos de coloração escura (ácidos húmicos).	1966

Atualmente, por definição (STEVENSON, 1994), o termo húmus ou matéria orgânica do solo, é usado para designar todo o espectro de constituintes orgânicos no solo. Sendo assim, dois grupos majoritários de componentes podem ser distinguidos nessa classificação :

1. *Substâncias não-húmicas* : consistem de componentes pertencentes à classes conhecidas da química orgânica. Incluídos nesse grupo estão os aminoácidos, carboidratos e lipídios.
2. *Substâncias húmicas* : consistem de uma série de substâncias de coloração amarela a preta de alto peso molecular, formadas por reações secundárias de síntese. Elas podem geralmente ser caracterizadas como sendo ricas em grupos funcionais oxigenados, tais como COOH, OH fenólico e/ou enólico, OH alcoólico e C=O de quinonas.

2.2.1. FORMAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

No processo bioquímico de formação das turfas, podemos destacar como produto da síntese do húmus, a formação das substâncias húmicas. Tal processo constitui uma das questões mais complexas no estudo da química do húmus.

A Figura 1 mostra alguns mecanismos propostos para a formação das substâncias húmicas. Como se pode observar, quatro caminhos são indicados na Figura. A teoria clássica proposta e popularizada por WAKSMAN (1994), é a de que as substâncias húmicas são formadas a partir de moléculas de ligninas modificadas (caminho 4), porém atualmente, a maioria dos pesquisadores adotam os mecanismos que envolvem as quinonas (caminhos 2 e 3). Na prática, os quatro mecanismos devem ser considerados como sendo representativos do processo de síntese das substâncias húmicas na natureza, inclusive a condensação amino-açúcares (caminho 1) (STEVENSON, 1994).

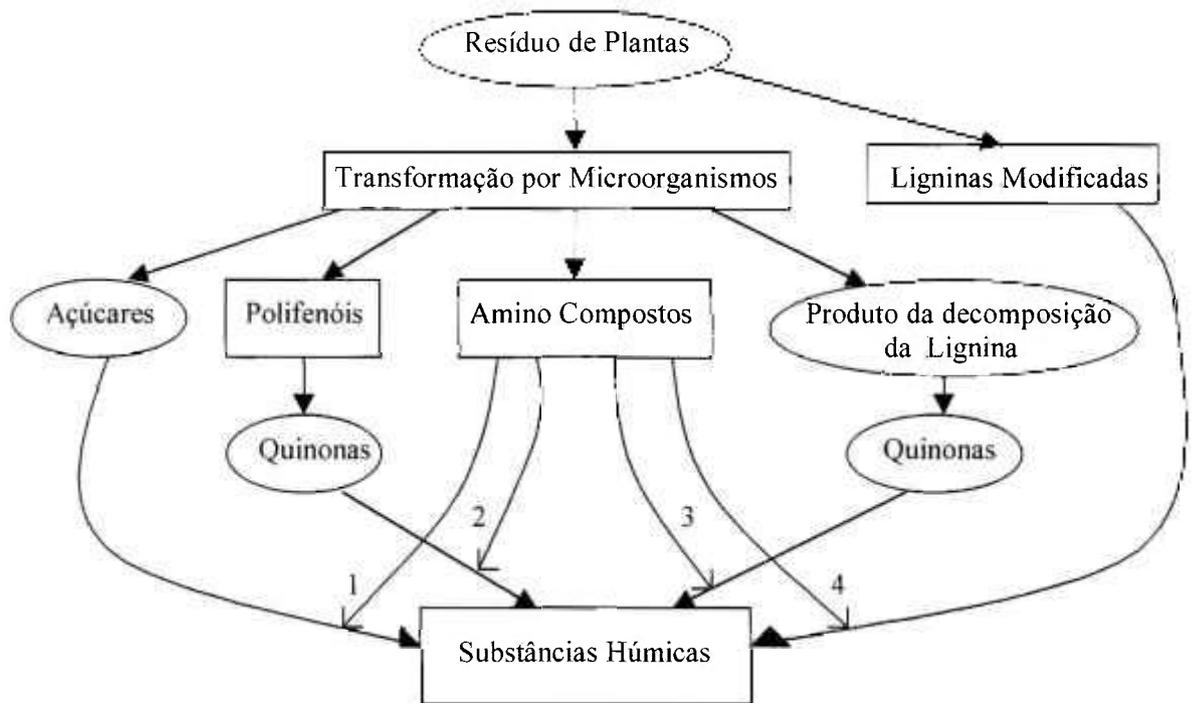


Figura 1. Mecanismos de formação das substâncias húmicas. Amino compostos sintetizados por microorganismos reagindo com as ligninas modificadas (caminho 4), quinonas (caminhos 2 e 3) e açúcares (caminho 1) formando os polímeros de cor escura (substâncias húmicas). Fonte : STEVENSON (1994).

2.2.2. ESTRUTURA MOLECULAR

O entendimento da estrutura molecular das substâncias húmicas constitui até os dias de hoje, uma das mais intrigantes e difíceis pesquisas no campo das ciências do solo.

Conforme mostrado na Tabela 4, os dois elementos mais encontrados nas substâncias húmicas são o carbono e o oxigênio. A partir dos dados dessa Tabela, desconsiderando-se a presença do enxofre, poderia se construir uma fórmula química “média” representativa do ácido húmico e do ácido fúlvico como sendo $C_{10}H_{12}O_5N$ e $C_{12}H_{12}O_9N$, respectivamente. Porém, sabe-se que na

realidade não é possível se elaborarem fórmulas químicas e estruturais precisas para as substâncias húmicas, devido ao alto grau de complexidade de suas moléculas e ao grande número de variáveis envolvidas no seu processo de formação.

Modelos estruturais têm sido desenvolvidos na intenção de se satisfazer a necessidade de se conhecer melhor a química das substâncias húmicas sob o aspecto da sua composição elementar, grupos funcionais, produtos de degradação, dados espectroscópicos e propriedades físico-químicas. As Figuras 2, 3 e 4 apresentam alguns desses modelos desenvolvidos esquematicamente para a representação hipotética das moléculas de ácido húmico e do ácido fúlvico.

Tabela 4. Distribuição usual para a composição elementar das substâncias húmicas.

Elemento	Ácidos Húmicos (%)	Ácidos Fúlvicos (%)
Carbono	53,8 – 58,7	40,7 – 50,6
Oxigênio	32,8 – 38,3	39,7 – 49,8
Hidrogênio	3,2 – 6,2	3,8 – 7,0
Nitrogênio	0,8 – 4,3	0,9 – 3,3
Enxofre	0,1 – 1,5	0,1 – 3,6

Fonte : STEELINK (1985).

Métodos analíticos usuais como os de determinação da Acidez Total, Grupos Carboxílicos, OH Total, OH Fenólico, OH Alcoólico, Carbonil, Quinonas, Ligações Éter e Grupos Amino (NH₂) livres auxiliam na caracterização das substâncias húmicas com relação aos seus grupos funcionais (ácidos, OH fenólico, OH enólico, quinona, hidroxiquinona, lactona, éter e OH alcoólico) (STEVENSON, 1994). Porém, sabe-se que muitas questões relacionadas ao comportamento dessas substâncias na natureza, como o seu efeito na estrutura do solo, quelação de metais pesados, adsorção de pesticidas e outros poluentes tóxicos, permanecem sem solução quando se utilizam somente estas técnicas.

Atualmente, métodos espectroscópicos modernos como a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) vêm colaborando muito para o melhor entendimento das substâncias húmicas e seu comportamento (MARTIN-NETO *et al.*, 1997; PRESTON, 1997).

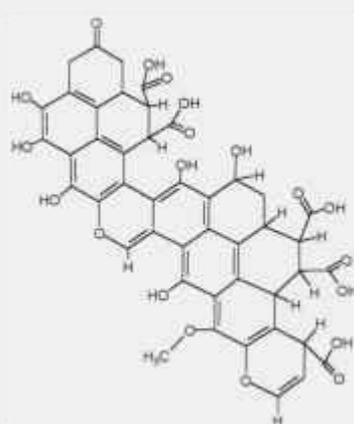


Figura 2. Uma das primeiras formulações estruturais da molécula do ácido húmico, pelo pesquisador alemão FUCHS (1931).

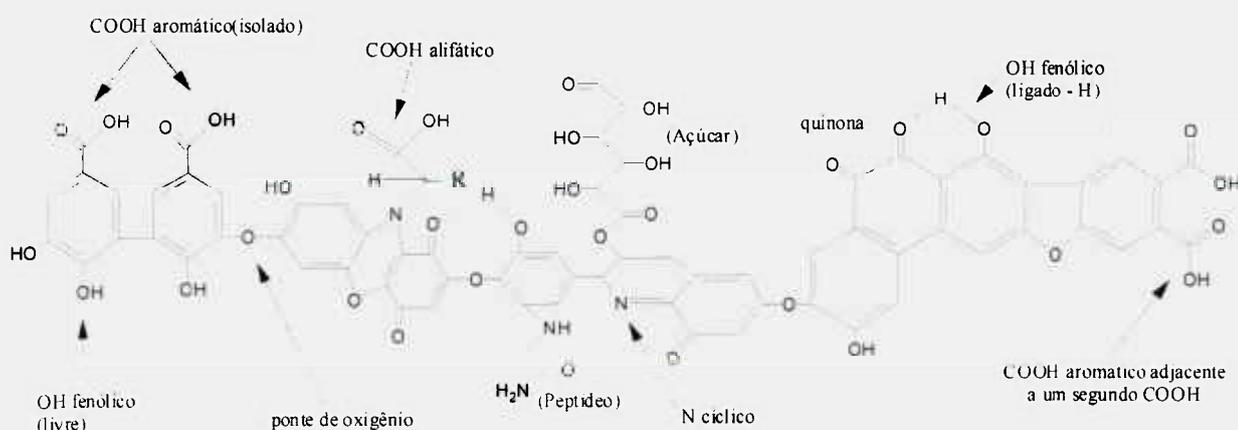


Figura 3. Estrutura hipotética do ácido húmico mostrando os grupos OH fenólicos ligados e livres, quinonas, nitrogênio, oxigênio e grupos COOH distribuídos nos anéis aromáticos. Fonte : STEVENSON (1994).

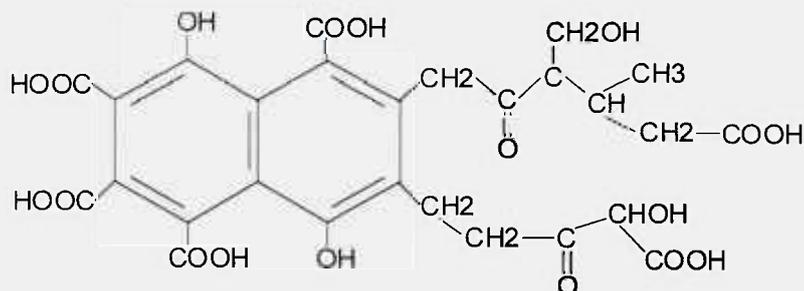


Figura 4. Modelo de estrutura do ácido fúlvico de acordo com BUFFLE (1994).

2.2.3. INTERAÇÃO ENTRE AS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS E OS METAIS

Conforme visto anteriormente, a alta capacidade de complexação de metais pelas substâncias húmicas deve-se à presença, em grande quantidade, de grupos funcionais oxigenados presentes nessas substâncias. A Figura 2 mostra como esses grupos podem aparecer na estrutura das moléculas das substâncias húmicas, criando assim, uma variedade de *situs* de complexação de metais.

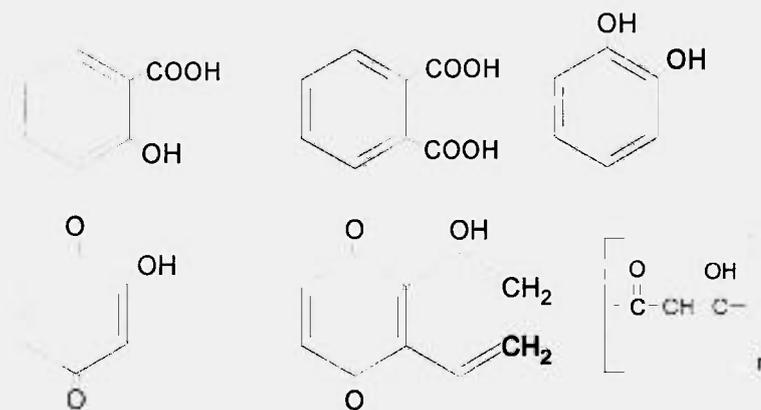


Figura 5. Grupos funcionais nas moléculas de substâncias húmicas : *situs* de complexação em potencial. Fonte : STEVENSON (1994).

A afinidade das ligações entre as substâncias húmicas e os metais pode variar de fracas forças de atração (por exemplo, iônica) à formação de ligações coordenadas altamente estáveis.

A complexação do íon Cu^{2+} por exemplo, pode ocorrer através de : (1) uma ponte formada por uma molécula de água; (2) uma atração eletrostática entre o metal e o grupo COO^- ; (3) uma ligação coordenada com um grupo doador de elétrons; e (4) formação de uma estrutura quelante (anel), pela presença dos *situs* COO^- e OH fenólico, conforme ilustrado na Figura 6, através dos exemplos (a), (b), (c) e (d), respectivamente (STEVENSON, 1994).

A interação do metal com os grupos funcionais ocorre preferencialmente nos *situs* capazes de formar complexos mais fortemente ligados, ou seja, os que formam ligações coordenadas e estruturas quelantes (anéis) (c e d). A formação das ligações mais fracas vai ocorrendo à medida que os *situs* mais fortes vão ficando saturados. A maioria dos estudos realizados enfatizam a formação dos anéis quelantes, porém esse mecanismo não pode ser considerado sozinho. Evidências indiretas para a formação de compostos altamente estáveis vêm da dificuldade experimental de se obter o ácido húmico do solo isento de metais.

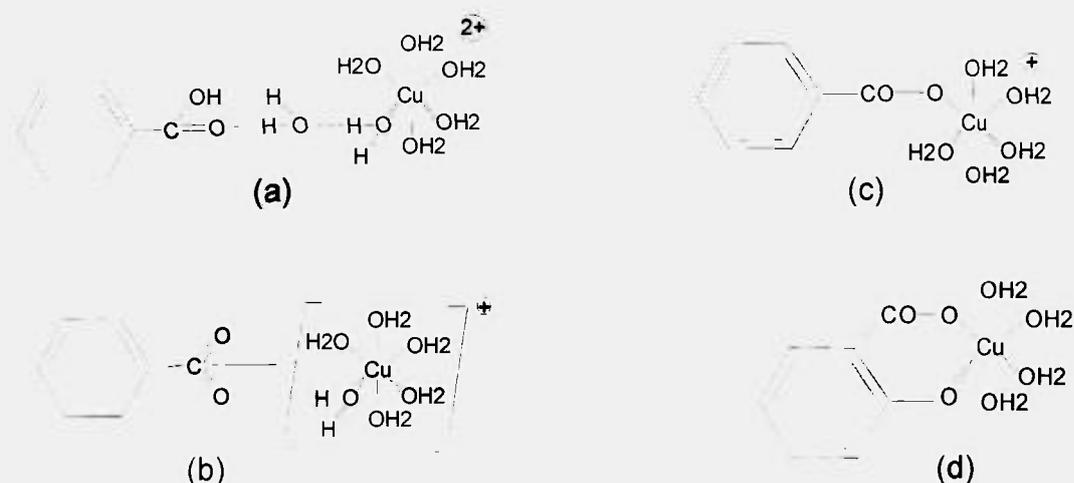


Figura 6. Formas de interação do Cu^{2+} com os grupos funcionais da substâncias húmicas. Fonte : STEVENSON (1994).

2.2 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM SOLUÇÃO PELA TURFA

Durante as duas últimas décadas, as turfas têm sido muito estudadas no que se refere à sua utilização como bioadsorvedor no tratamento de efluentes e águas residuárias. Duas revisões sobre o assunto foram realizadas nesse período por VIRARAGHAVAN & AYYASWAMI (1986) e COUILLARD (1994). De acordo com os autores, a turfa tem demonstrado ser um adsorvedor eficiente e um bom meio filtrante, não só no que se refere aos metais pesados, mas também na remoção de sólidos em suspensão, odores, matéria orgânica, óleos e nutrientes. Esse material apresenta diversas vantagens para esse tipo de aplicação, como por exemplo polaridade, alta porosidade, além de ser abundante e de fácil utilização. No que se refere a sua capacidade adsorptiva, a turfa apresentou resultados favoráveis quando comparada a outros adsorvedores como o carvão, a sílica e a alumina. Além disso, tem-se a vantagem com relação ao custo do material : 0.09 US\$.Kg⁻¹ (1991) de turfa comparado com resinas trocadoras de íons a 4.40-22.00 US\$.Kg⁻¹ (1991) e carvão ativado a 1.10 US\$.Kg⁻¹ (1991).

De uma maneira geral, nos estudos realizados, as variáveis mais importantes levadas em consideração são a eficiência da remoção para diferentes tipos de metal, condições de tratamento da turfa, influência do pH, além de aspectos cinéticos e termodinâmicos relacionados ao fenômeno de adsorção dos metais.

A eficiência da remoção dos metais pode ser aumentada quando aplicado um tratamento prévio, geralmente ácido, às turfas.

D'AVILA *et al.* (1992) em um estudo realizado com turfas brasileiras, verificaram um aumento de mais de cinco vezes na eficiência de remoção de metais pesados quando da utilização das turfas ativadas por um tratamento ácido, em comparação com a turfa *in natura*.

GOSSET *et al.* (1986), em um estudo cinético e termodinâmico de remoção de metais em batelada utilizando turfas francesas, verificaram a importância do pré-tratamento com solução de ácido clorídrico das amostras. Além da ativação

dos pontos de adsorção das turfas, foi verificada a eliminação de cátions metálicos que poderiam estar previamente fixados nas mesmas.

É sabido que a capacidade natural de adsorção de cátions metálicos pela turfa está diretamente relacionada com o pH da solução. Em pH acima de 9, a turfa não é estável, ou seja, a sua estrutura é degradada nessas condições. Em pH abaixo de 3, a maioria dos metais é fracamente adsorvido. Entre esses valores, sabe-se que a turfa pode adsorver muitos metais de forma bastante eficiente, em quantidades acima de 4 % do correspondente à sua massa seca (COUPAL & LALANCETTE, 1976).

CHANEY & HUNDERMAN (1979) utilizaram colunas com turfa para a remoção de cádmio de águas residuárias. Nesse estudo, os autores observaram que a turfa permite uma rápida percolação do efluente contaminado, servindo como um filtro para remover o cádmio precipitado e em suspensão, não removido no processo de sedimentação simples. Foi possível, nesse caso, atingir níveis inferiores a $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ para um efluente inicialmente contaminado com $560 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cádmio.

O fenômeno de adsorção dos cátions metálicos em solução pela turfa tem sido investigado por diversos autores (GOSSET *et al.*, 1986; BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989; CHEN *et al.*, 1990; ALLEN *et al.*, 1994; MCKAY & PORTER, 1997; HO & MCKAY, 1999). Nesses trabalhos, aspectos cinéticos e termodinâmicos das reações entre os íons metálicos e a turfa são estudados através de ensaios onde a turfa é submetida ao contato com as soluções dos metais sob condições adequadas de temperatura, concentração e pH por tempo determinado. Os dados obtidos a partir desses ensaios são aplicados à modelos teóricos na intenção de se avaliar e compreender as variáveis que controlam o processo de adsorção dos íons metálicos em solução.

Isotermas de adsorção, construídas a partir dos dados de equilíbrio, auxiliam na determinação de parâmetros importantes para o dimensionamento de sistemas de remoção de metais, como por exemplo a capacidade teórica de saturação da turfa para cada metal e o tipo de fenômeno que governa o processo.

Dentre os modelos teóricos desenvolvidos, os mais freqüentemente utilizados são as isotermas de Langmuir, de Freundlich e de Redlich-Peterson (ALLEN *et al.*, 1994).

O modelo desenvolvido por Freundlich é muito utilizado para representar o fenômeno de adsorção sobre superfícies heterogêneas. Por ser um modelo empírico, sua equação apresenta uma limitação quanto a sua aplicação, por representar o fenômeno de adsorção sob uma faixa limitada de concentração.

Segundo BENCHEIKH-LEHOCINE (1989), a adsorção de zinco pela turfa é melhor representada pela isoterma de Langmuir comparativamente à de Freundlich, caracterizando a adsorção pela formação de quelatos. No entanto, de acordo com KADLEC & RATHBUN (1983), a adsorção de cobre pela turfa segue a isoterma de Freundlich, indicando o processo de quelação com formação de complexos e outros tipos de reações como a de troca iônica na adsorção.

MCKAY & PORTER (1997), demonstraram que os dados de equilíbrio obtidos da adsorção de cobre, cádmio e zinco em turfa, em pH 4,5, foram melhor correlacionados pela isoterma de Langmuir quando comparados às isotermas de Freundlich e de Redlich-Peterson.

D'AVILA *et al.* (1992) verificaram que, no equilíbrio, o fenômeno de adsorção de crômio por turfas brasileiras satisfaz a isoterma de Langmuir com um coeficiente de correlação de 0,99. O mesmo coeficiente foi obtido por HO & MCKAY (1999) na correlação de dados experimentais de adsorção de chumbo(II) por turfas chinesas segundo a isoterma de Langmuir.

2.2.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

2.2.1.1. EQUAÇÃO DE LANGMUIR

O estudo da adsorção foi iniciado em 1916 pelo químico industrial americano Irving Langmuir, que deduziu uma expressão para a fração de equilíbrio de uma superfície sólida coberta por uma substância adsorvida em função da concentração dessa substância na fase gasosa ou líquida. O modelo teórico foi desenvolvido baseado nas seguintes hipóteses (MORTIMER, 1993; MOORE, 1976) :

1. A superfície sólida contém um número fixo de sítios de adsorção. No equilíbrio, em qualquer temperatura e pressão, uma fração θ de sítios é ocupada por moléculas adsorvidas A e uma fração $1 - \theta$ não se encontra ocupada.
2. Cada sítio pode manter apenas uma molécula adsorvida, formando uma camada única (monocamada) de moléculas adsorvidas sobre a superfície sólida.
3. O calor de adsorção é o mesmo para todos os sítios e não depende da fração coberta θ .
4. Não existe interação entre moléculas situadas em sítios diferentes. A probabilidade de uma molécula condensar sobre um sítio não ocupado ou abandonar um sítio ocupado não depende de os sítios vizinhos estarem ou não ocupados.

A reação de adsorção pode ser representada por :



O processo de adsorção pode ser considerado um processo elementar, onde a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de A na fase fluida e também proporcional a fração $1 - \theta$ de sítios disponíveis para adsorção :

$$\text{velocidade de adsorção} = k_1[A](1-\theta) \quad (1)$$

A dessorção é também considerado um processo elementar, dessa forma :

$$\text{velocidade de dessorção} = k_1'\theta \quad (2)$$

No equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais e podem ser escritas:

$$k_1'\theta = k_1[A](1-\theta) \quad (3)$$

resolvendo para θ , temos :

$$\theta = \frac{k_1[A]}{k_1' + k_1[A]} = \frac{K_L[A]}{1 + K_L[A]}, \quad (4)$$

onde K_L é conhecido como constante de equilíbrio de Langmuir em L.mmol^{-1} ou L.mol^{-1} :

$$K_L = \frac{k_1}{k_1'} \quad (5)$$

A equação (4) é conhecida como isoterma de Langmuir. O nome “isoterma” é utilizado pois a fórmula fornece a fração da superfície coberta em função da concentração da substância A a uma determinada temperatura (MORTIMER, 1993).

Sendo x a concentração de substância A adsorvida na fase sólida em mmol.g^{-1} proporcional a θ para um determinado adsorvedor, temos $x = b\theta$, onde b é uma constante, a equação (4) pode ser escrita :

$$x = \frac{bK_L[A]}{1 + K_L[A]} \quad (6)$$

Substituindo : $bK_L = a_L$, e temos :

$$x = \frac{a_L [A]}{1 + K_L [A]} \quad (7)$$

onde a_L é uma constante característica da equação de Langmuir dada em $L.g^{-1}$.

Analogamente, para o caso do estudo da adsorção de íons metálicos em solução aquosa utilizando a turfa como adsorvedor, a isoterma de Langmuir representada pela equação (7), pode ser escrita :

$$x = \frac{a_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (8)$$

Onde x representa a concentração de equilíbrio dos íon metálicos na turfa (fase sólida) em $mmol g^{-1}$ e C_e a concentração de equilíbrio dos íons metálicos em solução (fase líquida) em $mmol L^{-1}$.

As constantes a_L e K_L podem ser determinadas pela linearização da equação (8) :

$$\frac{C_e}{x} = \frac{1}{a_L} + \frac{K_L}{a_L} C_e \quad (9)$$

A representação gráfica de C_e/x em função de C_e fornece uma reta de coeficiente angular K_L/a_L , interceptando o eixo das abcissas no ponto $1/a_L$. A razão a_L/K_L fornece a capacidade de saturação da monocamada, x_m em $mmol.g^{-1}$ (MCKAY & PORTER, 1997).

No caso, a capacidade de saturação da monocamada x_m , representa a quantidade de íons metálicos capazes de serem adsorvidos por 1 grama de turfa preenchendo uma única camada sobre a sua superfície.

O valor de x_m é proporcional à área de superfície específica (S) do adsorvedor. No entanto, normalmente esse resultado varia de acordo com o tipo

de substância adsorvida para o mesmo adsorvedor. Mesmo assim, uma das tarefas da teoria da adsorção é a determinação de S a partir das isotermas, ou seja, a partir de x_m , pela simples relação (GREGG, 1951):

$$S = x_m N A_m \quad (10)$$

Onde N é o Número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos ou moléculas por mol) e A_m a área da seção transversal da molécula ou átomo da substância adsorvida, a qual depende da forma em que a substância encontra-se adsorvida.

1.4. ASPECTOS GERAIS SOBRE A POLUIÇÃO DOS METAIS NO MEIO AMBIENTE

A incorporação de metais no meio ambiente vem aumentando de forma preocupante com o crescente processo de urbanização e industrialização das civilizações modernas. Naturalmente, os organismos vivos em geral têm sofrido fortes influências em decorrência desses processos (YABE, 1995).

As principais fontes antropogênicas de metais no ambiente são fertilizantes, pesticidas, água de irrigação contaminada e queima de biomassa na zona rural; combustão de carvão e óleo, emissões veiculares, incineração de resíduos urbanos e industriais e, principalmente, mineração, fundição e refinamento, tanto na zona urbana como zona rural. Um metal pode ser dispersado no ambiente desde o momento da extração de seu minério, durante o tempo em que se constitui produto utilizável, até depois que o produto é descartado, reciclado e destruído. Em outras palavras, o homem está transformando parte dos metais imobilizados nos depósitos em metais disponíveis no ambiente. Muitos metais são essenciais à vida na terra. Geralmente, as concentrações naturais desses metais são da ordem de parte por milhão (ppm) ou parte por bilhão (ppb) e a própria natureza se encarrega de oferecer as quantidades necessárias para a manutenção saudável do ciclo vital. Outros metais não exercem nenhuma função conhecida no ciclo biológico. Suas concentrações naturais são da ordem de parte por bilhão (ppb) ou parte por trilhão (ppt). Em ambos os casos, a presença de concentrações crescentes de metais acima das naturais passam do meramente tolerável ao tóxico (TAVARES & CARVALHO, 1992).

No ambiente aquático, a crescente emissão de efluentes industriais contaminados por concentrações excessivas de metais nos corpos d'água, constitui uma das principais problemáticas na conservação dos mananciais e na manutenção dos rios.

Por esses motivos, valores máximos permissíveis de concentração desses metais são estabelecidos pela legislação na tentativa de se controlar a emissão desse poluentes nos corpos receptores de acordo com a sua utilização. A Tabela

5 apresenta alguns desses valores, segundo a Legislação Estadual e Federal (CETESB, 1991), para lançamento nos corpos receptores e segundo a Portaria do Ministério da Saúde (1990) para estabelecimento do padrão de potabilidade de águas destinadas ao consumo humano.

Tabela 5. Valores Máximos Permissíveis das concentrações de alguns metais em águas segundo as Legislações Estadual e Federal (CETESB, 1991) e Portaria do Ministério da Saúde (1990).

Metal	Legislação	Legislação	Legislação	Portaria n° 36
	Estadual	Federal	Estadual	do Ministério
	Decreto 8468	CONAMA	Decreto 8468	da Saúde
	ART. 18	n° 20 ART. 21	ART. 19-A	
	Lançamento	Lançamento de	Lançamento na	Padrão de
	de Efluentes	Efluentes	Rede de Esgoto	Potabilidade
	(mg.L ⁻¹)*	(mg.L ⁻¹)*	(mg.L ⁻¹ **	(mg.L ⁻¹ ***
BÁRIO	5,0	5,0	-	1,0
CÁDMIO	0,2	0,2	1,5	0,005
CHUMBO	0,5	0,5	1,5	0,05
COBRE	1,0	1,0	1,5	1,0
CROMO TOTAL	5,0	-	5,0	0,05
FERRO				
SOLÚVEL	15,0	15,0	15,0	-
FERRO TOTAL	-	-	-	0,3
MERCÚRIO	0,01	0,01	1,5	0,001
NÍQUEL	2,0	2,0	2,0	-
PRATA	0,02	0,1	1,5	0,05
SELÊNIO	0,02	0,05	1,5	0,01
ZINCO	5,0	5,0	5,0	5,0

*Valores máximos de concentração do metal em mg.L⁻¹ no efluente a ser lançado no corpo receptor;

** Valores máximos de concentração do metal em mg.L⁻¹ no efluente a ser lançado na rede coletora de esgotos;

*** Valores máximos de concentração do metal em mg.L⁻¹ na água, acima dos quais ela é considerada não potável.

1.4.1. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS, PRINCIPAIS OCORRÊNCIAS E TOXICIDADE DOS METAIS EM ESTUDO

Como parte integrante dos objetivos a serem atingidos nesse trabalho, torna-se oportuno citar alguns aspectos importantes com relação a algumas características químicas e à toxicidade dos metais escolhidos para o estudo de interação com a turfa.

1.4.1.1. ZINCO

O zinco metálico foi obtido no século XIII a partir do mineral calamina (silicato de zinco). A palavra zinco foi usada pela primeira vez por Paracelso no século XVI, para se referir a um metal trazido das Índias Orientais. Na antigüidade, ligas parecidas com o latão já eram utilizadas, porém, sua composição era desconhecida. Até o século XVIII, o zinco ainda não havia sido reconhecido como elemento químico. Em 1746, Marggraf redescobriu o zinco e identificou-o como um novo elemento químico.

Na natureza, o zinco não ocorre na forma livre. Combinado, aparece principalmente na forma de ZnS (*blenda*), $ZnCO_3$ (*smithsonita*), ZnO (*zincita*) e silicato de zinco (*calamina*). Na crosta terrestre, participa com 0,01% em peso (SCIPIONE INTERATIVA).

Entre as principais aplicações do elemento, podemos citar as ligas metálicas, tais como o latão (Zn-Cu) e o ferro galvanizado (Zn-Fe) em telhados e calhas de residências; eletrodos (anodo) de sacrifício, na proteção do ferro contra corrosão; e na indústria de galvanoplastia em geral, como componente do aço galvanizado. Compostos de zinco também são utilizados, como : sulfato de zinco na fabricação de plástico; cloreto de zinco em baterias; cromato de zinco como preservativo da madeira; carbonato de zinco utilizado como dieta suplementar para animais; boratos de zinco na fabricação de materiais à prova de fogo; acetato, permanganato e peróxido de zinco como produtos anti-sépticos; e fosfato

de zinco utilizado como um poderoso veneno raticida. Compostos orgânicos de zinco também são utilizados como fungicidas, antibióticos de uso tópico e lubrificantes (SCIPIONE INTERATIVA; NATIONAL RESEARCH COUNCIL, 1988).

A concentração média de zinco em água do mar é de 8 µg/L. Em águas naturais essa concentração pode variar muito, porém uma média pode ser estimada em 64 µg.L⁻¹ (BERTHOLF, 1988). Concentrações excessivas do elemento nessas águas são normalmente atribuídas a descargas de efluentes industriais. Em águas destinadas ao consumo humano, o zinco é classificado pelo Ministério da Saúde (1990) como sendo padrão de potabilidade por desenvolver sabor na água (Tabela 5).

Em águas, as formas predominantes são o íon metálico livre, carbonato e hidróxido-compostos (CASSARET & DOULL, 1991).

A maior parte do zinco encontrado em soluções de solo e águas superficiais, aparece ligada a um componente de coloração amarelada com as propriedades dos ácidos fúlvicos. Os ácidos fúlvicos são os principais responsáveis pela formação dos quelatos com os íons de zinco (fulvatos de zinco) sob uma grande variação de pH, aumentando sua solubilidade e mobilidade no sistema (KIEKENS, 1995).

O zinco é um elemento essencial à vida das plantas e dos animais. Não ocorre acúmulo pela exposição contínua e, deficiências profundas desse elemento são raras no organismo humano. Por esses motivos, é considerado como sendo de baixa toxicidade (BERTHOLF, 1988; CASSARET & DOULL, 1991). A toxicidade do zinco por ingestão excessiva pode provocar distúrbios gastrointestinais e diarreia (BERTHOLF, 1988). A sua biodisponibilidade está associada à forma química sob a qual o elemento aparece no meio.

1.4.1.2. CÁDMIO

A origem do nome cádmio vem do latim *cadmia*, nome antigo do mineral calamina, a partir do qual o cádmio foi descoberto como impureza no ano de 1817 por Stromeyer.

Na natureza o cádmio aparece combinado principalmente na forma de CdS (greenockita) e CdCO₃ (otavita). Na crosta terrestre, participa com 0,3 ppm em peso (SCIPIONE INTERATIVA, s/d).

A contaminação do meio ambiente pelo cádmio aumentou muito nas últimas décadas como resultado do consumo pelas indústrias que utilizam este metal nos seus processos como : eletrodeposição, pigmentação de tintas e plásticos e produção de material catódico para baterias Ni-Cd. Além disso, o cádmio é um subproduto da extração do zinco e do chumbo, consideradas importantes fontes poluidoras. Com isso, a produção mundial de cádmio aumentou de 11.000 t em 1960 para 20.200 t em 1990 (ALLOWAY, 1995).

Em águas naturais, sua ocorrência juntamente com o zinco, deve-se principalmente a descargas de indústrias de galvanoplastia. Atualmente, a ocorrência, distribuição e toxicidade do cádmio está bem documentada. Apresenta efeito tóxico agudo, sendo que uma única dose de 9,0 g pode ser letal, pois concentra-se nos rins, fígado, pâncreas e tireóide (PIVELI, 1997). A exposição prolongada a níveis baixos de cádmio provoca doenças renais crônicas, além de efeitos sobre os sistemas esquelético e cardiovascular. O cádmio também afeta o metabolismo do cálcio, com excreção urinária excessiva deste elemento e mudanças no esqueleto (YABE, 1995).

Em meio aquoso, o cádmio aparece principalmente como íon livre Cd²⁺ e íons carbonatos complexos. Os ácidos húmicos e argilas suspensas têm grande capacidade de adsorver formas iônicas do cádmio, sendo estes considerados os principais fatores de controle de concentrações de cádmio nessas águas (YABE, 1995).

1.5. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE O USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS

Em linhas gerais, o uso de traçadores radioativos auxilia de maneira rápida e precisa no estudo do comportamento dos íons metálicos em solução durante o processo de adsorção pela turfa. Nos estudos encontrados na literatura, são utilizadas técnicas analíticas como a espectrometria de absorção atômica ou de emissão atômica para a determinação da concentração dos íons metálicos nas soluções submetidas ao contato com a turfa (ALLEN *et al.*, 1994; MCKAY & PORTER, 1997; HO & MCKAY, 1999).

Traçadores radioativos têm sido empregados em estudos de adsorção de íons metálicos por adsorvedores como : titanato de sódio (MISHRA, *et al.*, 1997, 1998), óxido de zircônio hidratado (MISHRA, *et al.*, 1996), óxidos de ferro hidratados (MUSIC & RISTIC, 1992; WU & YANG, 1983) e dióxido de manganês (HASANY & QURESHI, 1981). No entanto, são poucos os trabalhos encontrados na literatura em que se utilizam traçadores radioativos como ferramenta para o estudo da adsorção de metais em adsorvedores biológicos.

LODENIUS *et al.* (1987), utilizaram traçador de acetato de ^{203}Hg para o estudo da adsorção e dessorção de mercúrio em três tipos de solos com diferentes teores de substâncias húmicas. A forte atração entre o mercúrio e as substâncias húmicas pode ser verificada através dos resultados obtidos de elevada adsorção e baixa dessorção do metal em solos como a turfa, comparativamente a outros solos arenosos.

O uso de traçadores radioativos foi escolhido para o acompanhamento dos experimentos de adsorção realizados neste trabalho, por apresentar uma série de vantagens para essa aplicação, como :

1. rapidez nas análises e na aquisição dos resultados, dado o grande número de amostras geradas nos experimentos realizados em batelada e em coluna;

2. possibilidade de se analisar diretamente as soluções dos metais submetidas ao contato com a turfa, sem a necessidade de pré-tratamento das amostras;
3. disponibilidade de infra-estrutura quanto a equipamentos e laboratórios no Instituto para as análises.

Além dessas, outras vantagens podem ser verificadas na utilização de radioisótopos dos metais como traçadores radioativos (ANDRADE, 1973):

1. a identidade entre o íon metálico em estudo e o traçador é total, ou seja, um átomo do radioisótopo utilizado como traçador se comporta exatamente da mesma forma que um átomo do mesmo elemento na sua forma estável;
2. a detecção do traçador pode alcançar níveis atômicos (os radioisótopos podem ser detectados em quantidades muito pequenas, da ordem de 10^{-16} ou 10^{-17} gramas);
3. sua medida é seletiva, sem interferência de outros elementos, radioativos ou não. Mediante a espectrometria de raios gama pode-se identificar o traçador de forma inequívoca, por discriminação de energia da radiação emitida;
4. os equipamentos de medida são de custo relativamente baixo, quando comparados aos utilizados em outras técnicas para análise de metais.

Entre as desvantagens relacionadas ao uso de traçadores radioativos, podemos destacar :

1. no caso de radioisótopos de meia-vida curta, estes devem ser preparados e utilizados em datas fixas;
2. necessidade de autorização, para aquisição e manipulação de materiais radioativos, bem como respeito a todas as normas de segurança no trato com estes materiais.

Neste trabalho foram utilizados traçadores radioativos dos metais estudados na forma de radioisótopos obtidos da irradiação dos seus respectivos elementos. Dessa forma, daqui por diante, o termo *traçador radioativo* poderá ser designado no texto, conforme o caso, simplesmente por *traçador*.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando alcançar os objetivos :

- Caracterizar amostras de turfa proveniente de uma turfeira localizada no município de Balneário Arroio do Silva (SC), com relação ao seu conteúdo de matéria orgânica, bem como às suas capacidades adsorptivas no processo de interação com os metais;
- Realizar os estudos de equilíbrio, de influência do pH e de interferentes no processo de adsorção dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} pela turfa, tendo em vista o dimensionamento de sistemas de remoção de metais em colunas ou leitos filtrantes.

Os estudos experimentais foram divididos em etapas distintas :

1) Caracterização física e química da turfa.

- a) determinação de parâmetros para obtenção de informações relacionadas ao tipo de turfa utilizada;
- b) avaliação do conteúdo de material orgânico e inorgânico da turfa estudada;
- c) estudo da influência do tratamento da turfa com solução ácida sobre a sua capacidade de troca catiônica.

2) Ensaios de adsorção em escala de laboratório, utilizando traçadores radioativos.

- a) experimentos cinéticos para determinação do tempo de equilíbrio;
- b) estudos de equilíbrio para determinação da capacidade adsorptiva e da natureza do fenômeno de adsorção;
- c) influência do pH no processo de adsorção dos metais e na estabilidade da turfa;
- d) interferência de diferentes espécies inorgânicas na adsorção dos metais pela turfa.

A seguir são descritos os materiais e os métodos utilizados nos experimentos realizados.

3.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO

- Detector Monocanal de NaI(Tl) tipo poço, com eletrônica associada;
- Espectrógrafo de emissão, montagem *Ebert*, Jarrel - Ash;
- Analisador Térmico modelo STA 409, C/7/E, Netzch;
- Picnômetro Multivolume, modelo 1305, Micrometrics;
- Analisador de Área Superficial BET, Quantachrome Nova 1200, versão 3.11;
- Agitador horizontal, montado no IPEN;
- pHmetro, modelo DM21, Digimed;
- Balança analítica;
- Bomba de vácuo;
- Estufa;
- Mufla;
- Jogo de peneiras para análise granulométrica, abertura livre 0,074 mm e 1,000 mm;

- Cronômetro;
- Micro-pipetas automáticas de 25 e 50 μL ;
- Colunas de vidro com 5 e 6 cm de altura e diâmetro interno de 0,5 e 0,6 cm, respectivamente;
- Tubos de plástico (20mL) para contagem;
- Almofariz e pistilo;
- Funil de *büchner* e kitassato;
- Funis de separação de 60, 250 e 2000 mL;
- Papel de filtro, filtração rápida, *Whatman* 41;
- Sacos plásticos para acondicionamento das amostras;
- Vidraria e material básico de laboratório : bequers, erlenmeyers, balões, pipetas, provetas, buretas, funis analíticos, etc.

3.2. REAGENTES

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico, de procedência Merck, Fluka ou Carlo Erba.

- ácido clorídrico 37% (HCl);
- ácido nítrico 65% (HNO₃);
- ácido sulfúrico 95-97% (H₂SO₄);
- hidróxido de amônio 25% em NH₃ (NH₄OH);
- dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇);
- sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O);
- difenilamina;
- cloreto de bário (BaCl₂.2H₂O);
- ácido etileno diamino tetracético, sal dissódico (EDTA);
- sulfato de magnésio (MgSO₄.7H₂O);
- Trietanolamina;
- Violeta de pirocatecol;
- óxido de zinco (ZnO);

- cloreto de sódio (NaCl);
- cloreto de cálcio (CaCl₂);
- cloreto férrico (FeCl₃.6H₂O);
- nitrato de alumínio (Al(NO₃)₃.9H₂O);
- água deionizada, condutividade < 1 μS.cm⁻¹.

3.3. SOLUÇÕES

A seguir são descritas as soluções utilizadas no decorrer deste trabalho para realização dos ensaios de caracterização e os estudos de adsorção.

A) ENSAIOS DE CARACTERIZAÇÃO

Determinação do pH (PEECH, 1965)

- Solução de CaCl₂ 0,01 M;

Carbono Orgânico e Matéria Orgânica (CAMARGO *et al.*, 1986)

- Solução de K₂Cr₂O₇ 0,167 M : dissolver 49,04 g do sal (K₂Cr₂O₇) seco a 105^oC por 24 horas, em água deionizada, completando a 1 L em balão volumétrico;
- Solução de Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ 0,5 M : dissolver 196,07g do sal Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O em 800 mL de água deionizada. Adicionar 20 mL de H₂SO₄ concentrado e completar o volume a 1 L com água deionizada em balão volumétrico. Padronizar essa solução com dicromato de potássio (padrão primário) cada vez que for usá-la;
- Solução de difenilamina 1%;

Capacidade de Troca Catiônica (HESSE, 1971)

- Solução de trietanolamina : Diluir 90 mL de trietanolamina concentrada para 1L de água deionizada e ajustar o pH em 8,1 com uma solução de HCl 2M. Completar o volume a 2 L em balão volumétrico. Preservar a solução da presença do CO₂;
- Solução de BaCl₂ 1M;
- Solução tampão de BaCl₂ : Misturar volumes iguais das soluções de trietanolamina e BaCl₂ 1M;
- Solução de EDTA 0,01 M;
- Solução de MgSO₄ 0,025 M;
- Solução indicadora de violeta de pirocatecol 0,1 %.

B) ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Para os ensaios de adsorção, foram preparadas soluções estoque a partir da solução padrão de nitrato de cádmio e dos compostos óxido de zinco, cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto férrico e nitrato de alumínio, nas concentrações :

- Solução de Zn²⁺, 10 mg.mL⁻¹;
- Solução de Cd²⁺, 1 mg.mL⁻¹;
- Solução de Na⁺, 10 mg.mL⁻¹;
- Solução de Ca²⁺, 1 mg.mL⁻¹;
- Solução de Fe³⁺, 1 mg.mL⁻¹;
- Solução de Al³⁺, 1 mg.mL⁻¹;

3.4. SOLUÇÕES DE TRAÇADORES

Para o acompanhamento dos estudos de adsorção foram utilizadas soluções contendo traçadores dos metais estudados obtidos pela irradiação de massas conhecidas de óxido de zinco e da solução padrão de nitrato de cádmio no reator IEA-R1m (IPEN) em um fluxo de $1 \times 10^{12} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$, por 8 horas. Na Tabela 6 são apresentadas algumas características relacionadas aos traçadores utilizados :

Tabela 6. Características dos traçadores utilizados.

Elemento	Radioisótopo	Reação de formação	Energia medida (raios gama) (keV)*	meia-vida*
Zn	^{65}Zn	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$	1115,55	243,9 dias
Cd	^{115}Cd	$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)^{115}\text{Cd}$	527,91	53,46 horas

*IAEA – TECDOC – 564 (1990).

Foram preparadas soluções individuais dos metais irradiados nas concentrações $14,6 \text{ mg.mL}^{-1}$ de Zn e 1 mg.mL^{-1} de Cd. Alíquotas entre 25 e 50 μL dessas soluções foram adicionadas às soluções submetidas ao contato com a turfa conforme descrito nos itens 3.7.A) e 3.7.B). As concentrações e os volumes das soluções de traçadores foram escolhidos de modo que a atividade das amostras coletadas nos ensaios produzissem uma contagem da ordem de até 100.000 contagens por minuto no detector. Essa atividade foi suficiente para acompanhar as diversas etapas do procedimento.

3.5. DESCRIÇÃO DA TURFA UTILIZADA

A turfa utilizada neste trabalho é uma turfa comercialmente disponível no mercado, proveniente de uma turfeira pertencente à empresa COMINAS MINERADORA CONVENTOS S.A., localizada no município de Balneário Arroio do Silva a 3 km da costa litorânea próximo à cidade de Araranguá, ao sul do Estado de Santa Catarina.

Com uma área de 2.000 ha e espessura média de 2,0 m, a turfeira situa-se, de acordo com o cadastramento feito pela CPRM – COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS (1982), na Região Turfeira do Sul. Atualmente, a extração da turfa pela empresa é integralmente destinada à produção de insumos agrícolas, como fertilizantes e condicionadores de solos. A produção para uso como combustível foi encerrada no ano de 1996.

Assim como ocorre na grande maioria das turfeiras no litoral brasileiro, essa turfeira destaca-se pela grande variedade de espécies vegetais na sua composição e, principalmente, pelo elevado teor de matéria mineral, devido a inundações regulares por rios e terras altas vizinhas. Com o afluxo regular de águas com elevados teores de nutrientes, o desenvolvimento de uma flora abundante e rica em espécies (desde gramíneas até árvores altas) é favorecido (DNPM – DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 1985).

Dez quilos de turfa úmida foram coletados a uma profundidade média de 0 a 50 cm, o que caracteriza, no caso dessa turfeira, uma turfa fibrosa, moderadamente decomposta de coloração marrom escurecida. A amostra foi enviada ao IPEN, cedida pela empresa, chegando ao laboratório, onde recebeu o tratamento adequado para armazenamento e utilização.

3.5.1. TRATAMENTO DA TURFA

Na sua forma natural, a turfa pode ser utilizada na remoção de contaminantes obtendo-se bons resultados (COUILLARD, 1994). Entretanto, conforme descrito no capítulo 2, a eficiência de remoção pode ser afetada nesse caso, devido a algumas características da turfa como : baixa estabilidade química, baixa resistência mecânica, além da possibilidade de ocorrência de impurezas na sua composição. Para evitar esses tipos de problemas, geralmente é aplicado à turfa, um tratamento térmico ou químico.

Dessa forma, a turfa utilizada tanto nos experimentos de caracterização física e química, como nos ensaios de adsorção, foi submetida a tratamentos prévios de acordo com a necessidade.

Ao chegar ao laboratório, a amostra de turfa (10 kg) foi homogeneizada onde foram separados manualmente galhos, raízes e porções vegetais lenhosas pouco decompostas. Em seguida a amostra foi acondicionada em saco plástico devidamente lacrado e mantida sob refrigeração (4°C).

A utilização da turfa nos experimentos realizados foi estabelecida sob duas formas diferentes de tratamento, especificadas para cada caso :

A) Turfa Tratada

Tomando como base a literatura (GOSSET *et al.*, 1986), a turfa utilizada sob esta forma, foi submetida a um tratamento químico com uma solução de HCl 1M. Seguindo o procedimento sugerido, o tratamento ácido foi aplicado em nove etapas, com a finalidade de se ativar os pontos de adsorção da turfa, além de se eliminarem os cátions metálicos que poderiam estar previamente fixados à mesma.

PROCEDIMENTO PARA O TRATAMENTO QUÍMICO DA TURFA

1. Secagem da turfa ao ar em bandejas de polietileno até peso constante;
2. Separação manual de raízes e pequenos galhos presentes na amostra;
3. Lavagem com H₂O deionizada em funil de separação, sob agitação, por 2 horas;
4. Separação da porção decantada no funil e descarte do material suspenso em solução;
5. Secagem em estufa à 70°C por 24 horas;
6. Separação granulométrica da amostra em peneiras : 0,074 mm -1,000 mm;
7. Acidificação das amostras com solução HCl 1 M, na proporção de 10 mL da solução ácida por grama de turfa, sob agitação em funil de separação por 2 horas;
8. Lavagem das amostras acidificadas em funil de *Büchner* com água deionizada até o filtrado atingir pH 5;
9. Secagem em estufa à 70°C por 24 horas.

OBSERVAÇÃO : Para a turfa tratada, utilizada nos ensaios de adsorção em coluna, a etapa 9 foi omitida e as amostras foram armazenadas na forma úmida.

B) Turfa *in natura*

Para as turfas utilizadas na forma *in natura*, as etapas 7, 8 e 9 do procedimento descrito no item 3.5.1.A foram omitidas.

A Figura 18 (Anexo 1) apresenta a visualização da turfa nas suas diferentes formas.

3.6. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DA TURFA

A caracterização física e química constitui uma etapa fundamental para o estudo de qualquer material. Neste item, são apresentados resumidamente os princípios fundamentais das técnicas e/ou procedimentos empregados neste trabalho, associados às observações referentes à turfa avaliada.

Inicialmente, as amostras da turfa utilizada neste trabalho foram caracterizadas segundo técnicas apropriadas com relação ao seu conteúdo de matéria orgânica, bem como às suas propriedades adsorptivas. Para isso foram feitas determinações de pH, carbono orgânico e matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, massa específica e área de superfície específica.

Em ensaios preliminares, foi avaliada semiquantitativamente a composição química da turfa, por análise espectrográfica.

Seu comportamento térmico, frente à atmosfera oxidante, foi também avaliado, segundo análise térmica diferencial e termogravimétrica.

A seguir são descritos os procedimentos analíticos utilizados para cada ensaio de caracterização física e química. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo 4.

3.6.1. ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

Com o intuito de se avaliar a composição da turfa estudada, foi realizada a análise semiquantitativa de elementos por meio da técnica de espectrografia óptica de emissão.

Cerca de 70 metais e alguns semi-metais podem ser identificados de forma rápida por esse processo, onde obtém-se uma ordem de grandeza da concentração de cada elemento (VOGEL, 1981).

A análise qualitativa de cada elemento baseia-se no princípio da independência e invariabilidade das linhas espectrais enunciadas em 1860 por Bunsen e Kirchoff. “A presença de substâncias estranhas, a natureza da combinação em que se encontra o metal, a diversidade de reações e temperaturas produzidas em cada chama, não exercem influência alguma na posição das linhas correspondentes a cada metal” (ROCHA, 1996).

Os resultados das análises são obtidos pelo registro do espectro gerado pela queima da amostra, em placas fotográficas, onde o teor de cada elemento é determinado por comparação visual com espectros de referência.

A identificação de cada elemento é feita pela medida do comprimento de onda das raias comparados à valores encontrados em tabelas.

Os resultados são expressos em porcentagem em massa do elemento com relação à massa de turfa seca ao ar.

3.6.2. DETERMINAÇÃO DO pH

A determinação do pH dos solos é feita com determinada massa de solo suspensa em solução de água deionizada, solução de cloreto de potássio 0,1 M ou em solução de cloreto de cálcio 0,01 M. Segundo a literatura, o método mais utilizado é o da suspensão da amostra em solução de cloreto de cálcio 0,01 M. A solução de cloreto de potássio é geralmente indicada para solos ricos em calcário (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998).

O método utilizado para a medida do pH da turfa foi o de potenciometria com eletrodo de vidro utilizando solução de cloreto de cálcio 0,01 M, normalmente aplicado para amostras de solo (PEECH, 1965). O resultado é expresso como pH do solo medido em solução 0,01M de CaCl_2 .

3.6.3. DETERMINAÇÃO DO CARBONO ORGÂNICO E MATÉRIA ORGÂNICA

O carbono ocorre no solo tanto na forma inorgânica como orgânica. Sendo a grande maioria encontrada na matéria orgânica e em minerais carbonatados (CAMARGO *et al.*, 1986). Em regiões de clima muito úmido, onde os perfis são submetidos a intensa lixiviação, o carbono aparece predominantemente na forma orgânica.

A matéria orgânica é determinada por métodos indiretos usando combustão por via úmida ou por via seca, medindo-se a subsequente evolução do gás carbônico, ou pela extensão da redução de um agente oxidante forte.

FRATTINI & KALCKMANN (1967), realizaram um estudo em solos do Rio Grande do Sul e encontraram um coeficiente de correlação de 0,936 entre os métodos de combustão seca e úmida.

Neste trabalho, a determinação da porcentagem de carbono orgânico total na turfa *in natura* foi feita através do método de avaliação da extensão da redução de um agente oxidante forte na oxidação da matéria orgânica da turfa (CAMARGO *et al.*, 1986).

O método consiste na oxidação dos compostos orgânicos da turfa por uma solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico, a reação é ativada pelo calor desprendido na diluição do ácido. Este é um dos métodos mais simples e rápidos para se avaliar o teor de matéria orgânica em amostras de solo, conforme a reação (CAMARGO *et al.*, 1986):



A determinação da porcentagem de carbono orgânico (%C) é feita pela titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal. A porcentagem de matéria orgânica (%M.O.) pode ser obtida multiplicando-se a porcentagem de carbono orgânico por 1,725 (fator de Van Bemmelen).

3.6.4. CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA (CTC)

A determinação das capacidades de troca catiônica da turfa foi realizada a fim de se verificar a eficiência do tratamento da turfa com solução clorídrica, comparativamente à turfa *in natura*.

O método utilizado baseia-se na saturação da amostra com uma solução contendo um cátion adequado para efetuar a troca (HESSE, 1971). No final do tratamento, a solução é filtrada e a turfa é lavada por várias vezes com água deionizada. O cátion fixado à turfa é deslocado por outro de natureza conhecida, e a seguir dosado quimicamente.

O procedimento consiste em saturar a amostra de turfa com o cátion Ba^{2+} e, em seguida realizar a troca com o Mg^{2+} , de forma a se quantificar esse processo através da titulação do excesso de Mg^{2+} com solução de EDTA em presença de uma solução indicadora de violeta de pirocatecol. O resultado da análise é expresso em miliequivalente por 100 g de turfa.

Esse método pode ser aplicado para todos os tipos de solo, incluindo o solo calcáreo e amostras orgânicas; algumas modificações podem ser necessárias se o solo for rico em sulfato. A exatidão obtida é de aproximadamente 5% (HESSE, 1971).

3.6.5. MASSA ESPECÍFICA (ρ)

Foi determinada a massa específica da turfa tratada, dada a necessidade de se obter o seu valor para utilização no ensaio de medida de área de superfície específica. A técnica utilizada para determinação da massa específica foi a de picnometria de gás hélio. O equipamento utilizado para o ensaio foi o Picnômetro Multivolume, modelo 1305 da marca Micrometrics. O gás hélio utilizado foi de alta pureza.

O método consiste na determinação do volume da amostra ($V_{amostra}$) pela medida da variação da pressão do gás no sistema registrada pelo equipamento, causada pela presença de certa massa de amostra no porta-amostras.

Durante a realização do ensaio, a presença de umidade e de gases adsorvidos à superfície da amostra resulta em erros na determinação. Por esse motivo, a amostra foi seca em estufa a 100°C por 2 horas, e os gases adsorvidos foram removidos pela alteração repetida da pressão do gás hélio no interior do porta-amostras. Dessa forma, a umidade é completamente eliminada e os gases adsorvidos removidos rapidamente por arraste.

Ao final do ensaio, a amostra é pesada ($m_{amostra}$) e a sua massa específica (ρ) é obtida pela relação:

$$\rho = \frac{m_{amostra}}{V_{amostra}}$$

3.6.6. DETERMINAÇÃO DA ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA (S)

O método padronizado para a determinação da área de superfície específica fundamenta-se no fato de que materiais sólidos têm a propriedade de adsorver moléculas de gases em suas superfícies. A área de superfície específica é determinada a partir da medida da quantidade de gás nitrogênio homogeneamente adsorvido sobre a superfície do material sólido, à temperatura normal de ebulição do gás (-195,8 °C).

Conhecida esta quantidade e conhecendo-se também a área ocupada por uma molécula de N₂, a área superficial do sólido pode ser calculada empregando-se a equação de B.E.T. (Brunauer, Emmett e Teller), onde o volume da monocamada de N₂ adsorvido sobre a superfície da amostra pode ser calculado pela expressão:

$$\frac{p}{V_N(p_0 - p)} = \left(C - \frac{1}{CV_m}\right) \frac{p}{p_0} + \frac{V_m}{C}, \text{ onde:}$$

p = pressão parcial de N_2 nas condições de medida;

p_0 = pressão de saturação do N_2 nas condições de medida;

C = constante do sistema gás-sólido;

V_N = volume de N_2 adsorvido;

V_m = volume de N_2 que constitui a monocamada sobre a superfície da amostra.

A partir de V_m , a área de superfície específica é calculada pela seguinte expressão:

$$S = \frac{V_m a_n N}{V^* m}, \text{ onde:}$$

S = área de superfície específica;

a_n = área recoberta por uma molécula de N_2 nas condições de operação;

N = número de Avogadro;

V^* = volume ocupado por um mol de N_2 ;

m = massa da amostra.

A determinação da área de superfície específica da turfa tratada foi feita de acordo com o método BET (Brunauer, Emmett e Teller), utilizando-se o equipamento Quantachrome Nova 1200, versão 3.11.

Da mesma forma, como realizado para o ensaio de determinação da massa específica, a amostra foi seca a 100°C por 2 horas sob fluxo de nitrogênio, para remoção da umidade e de gases adsorvidos.

3.6.7. ANÁLISE TÉRMICA

– Análise Térmica Diferencial (ATD)

Um material ao ser lentamente aquecido, sofre um aumento de temperatura proporcional à taxa de aquecimento enquanto não ocorrerem reações endo ou exotérmicas que o afetem. Durante o intervalo de tempo em que reações desse tipo ocorrem, a temperatura do corpo sobe mais vagarosamente (reações endotérmicas) ou mais rapidamente (reações exotérmicas) que a temperatura do meio circundante, dependendo se há consumo ou liberação de energia durante a referida reação (GOULART, 1995).

O registro do conjunto de reações endo ou exotérmicas que ocorrem em um determinado material, associado às temperaturas em que elas ocorrem, representa um método auxiliar para a determinação de sua composição.

– Análise Termogravimétrica (ATG)

Medidas de variações de massa de amostras durante o aquecimento são realizadas com uma termobalança, que é a combinação de uma microbalança eletrônica com um forno e um programador de temperatura, construídos de tal modo que a atmosfera que circunda a balança possa ser controlada. Diferentes tipos de curvas podem ser registradas, dependendo da perda ou ganho de massa do material durante o aquecimento. Assim temos:

1. A amostra não sofre alteração de massa durante o aquecimento e a curva é uma reta paralela à coordenada do tempo. Para ser obtida alguma informação

sobre o comportamento térmico da amostra, deve-se realizar outro tipo de análise;

2. Perda rápida inicial de massa, característica de secagem ou dessorção de gases;
3. Decomposição da amostra em um único estágio;
4. Decomposição da amostra em vários estágios, por exemplo, desidratação e decomposição;
5. Ganho de massa como resultado da reação da amostra com a atmosfera circundante, por exemplo oxidação ou nitreção.

A resolução dos eventos nas curvas de análise termogravimétrica pode ser aumentada através da obtenção de curvas derivadas (TGD). No caso de registro digital das curvas TG, a TGD pode ser obtida por diferenciação numérica.

As aplicações da análise termogravimétrica são limitadas àquelas que apresentam dessorção, decomposição ou oxidação durante o aquecimento. Entretanto, associada à análise térmica diferencial, ela se torna extremamente útil, pois permite definir se uma reação observada na ATD está ligada ou não à alteração na massa do material (GOULART, 1995).

Foram realizadas as análises térmica diferencial e termogravimétrica da turfa, a fim de se verificar o comportamento térmico desse material com relação aos estágios de perda de massa de água adsorvida, bem como a presença de material argiloso nas amostras e suas reações de transformação com o aumento da temperatura.

Para o ensaio foram utilizados aproximadamente 100 mg de amostra sob atmosfera oxidante, a uma taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, até a temperatura de 1100 °C.

3.7. ENSAIOS DE ADSORÇÃO

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de íons na interface sólido-líquido devido a diferentes tipos de forças de atração (BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989).

A quantificação da adsorção é feita pelas relações estabelecidas entre as concentrações de equilíbrio do soluto nas fases líquida e sólida. Conforme mencionado no capítulo 2, a representação dessas relações é feita por meio de isotermas de adsorção desenvolvidas a partir de modelos baseados em considerações empíricas e teóricas.

De uma maneira geral, esses modelos são criados e desenvolvidos na intenção de se fornecerem ferramentas para o melhor entendimento do fenômeno de adsorção, baseado nas características do seu comportamento.

No caso da turfa, segundo D'AVILA *et al.* (1987), o mecanismo de adsorção dos metais pela turfa pode ser explicado de diversas maneiras, como sendo uma reação química ou de troca catiônica com os grupos funcionais da turfa; formando metalo-compostos (quelatos de metais pesados), graças à presença das substâncias húmicas na turfa, ou um processo puramente físico, chamado de sorção.

No intuito de se conhecer melhor esse fenômeno, bem como de se determinar alguns parâmetros importantes relacionados ao processo, foram realizados estudos de equilíbrio, de influência do pH e de elementos interferentes na adsorção dos íons Zn^{2+} e Cd^{2+} pela turfa tratada conforme descrito nos itens 3.7.1. a 3.7.3. Os ensaios de adsorção foram conduzidos em sistemas em batelada e em coluna.

A) ENSAIOS EM BATELADA

Nos ensaios realizados em batelada foram colocadas, em funis de separação de vidro com tampa, 0,5 g de turfa seca em contato com 25 mL das soluções dos metais contendo uma alíquota da solução de traçador do respectivo metal em estudo. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante de 200 rpm em agitador horizontal durante intervalos de tempo pré-estabelecidos. Em seguida, as soluções sobrenadantes foram filtradas (papel de filtro (filtração rápida) e posteriormente foram feitas as medidas individuais das atividades de um volume correspondente a 2 mL dessas soluções para cada ensaio. Dessa forma, por diferença, tornou-se possível a determinação da porcentagem do metal adsorvido nas turfas. A Figura 7 apresenta esquematicamente o procedimento descrito.

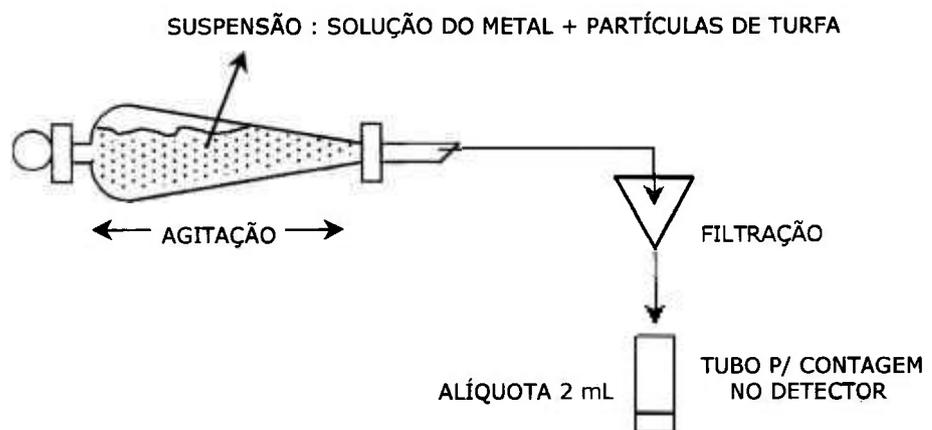


Figura 7. Representação esquemática dos ensaios realizados em batelada.

B) ENSAIOS EM COLUNA

Para os ensaios realizados em coluna foram utilizados aproximadamente 200 mg de turfa empacotada no interior de colunas de vidro acopladas à reservatórios, por onde foram percoladas 25 mL das soluções dos metais contendo uma alíquota da solução do traçador do respectivo metal à uma vazão de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (Figura 8). As soluções efluentes foram coletadas em balões volumétricos e analisadas com relação à concentração do metal nessas soluções. Da mesma forma, por diferença, foram determinadas as porcentagens de metal retido nas colunas.

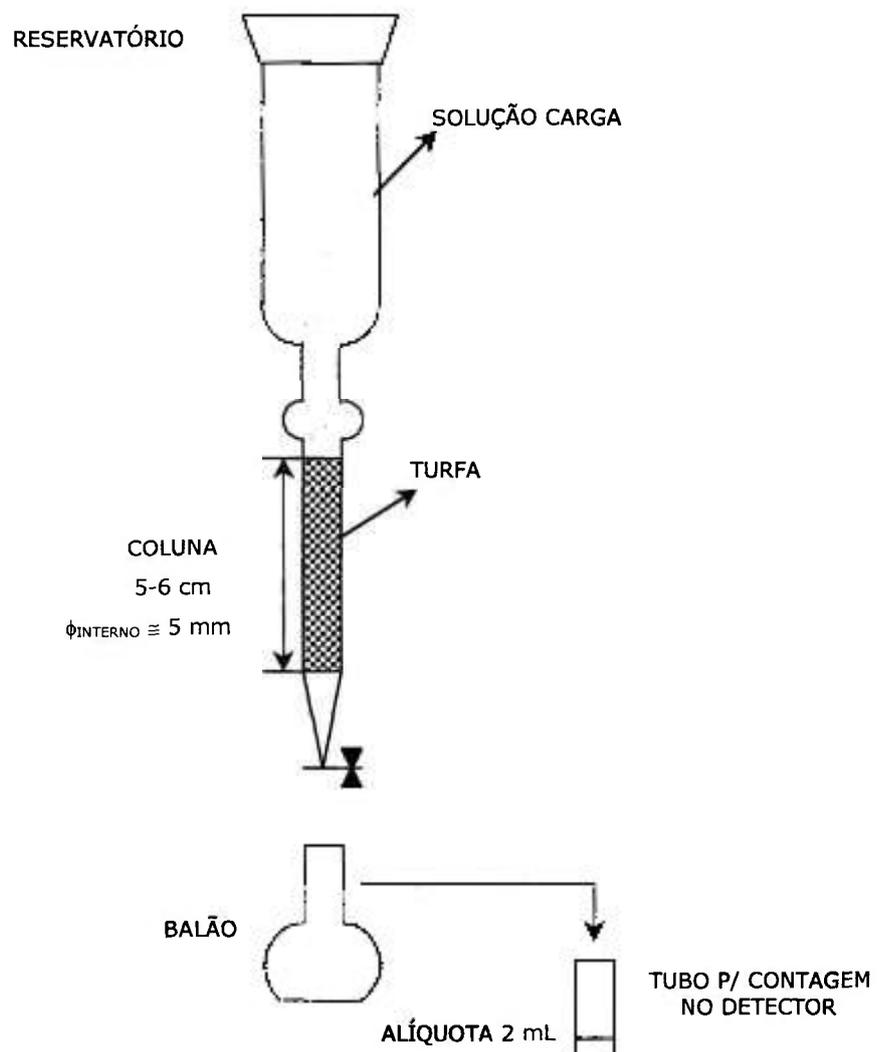


Figura 8. Representação esquemática dos ensaios realizados em coluna.

3.7.1. ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

A interpretação satisfatória de uma isoterma de adsorção constitui um aspecto fundamental para a solução de muitos dos problemas da química de superfície, tanto do lado prático como no campo da pesquisa acadêmica (GREGG, 1951).

Conforme mencionado no capítulo 2, a determinação da área superficial de um sólido poroso pode ser feita a partir do valor da capacidade de saturação da monocamada x_m , extraído da isoterma de adsorção. Esse valor, por sua vez, representa uma informação importante na etapa de dimensionamento de processos industriais fundamentados na química de superfície, mais precisamente nos fenômenos de adsorção.

No presente trabalho, foram construídas isotermas de adsorção através de experimentos realizados em batelada. Cada sistema foi preparado com 0,5 g de turfa em contato com 25 mL das soluções dos íons metálicos sob diferentes valores de concentração inicial. As soluções foram tamponadas com auxílio de solução tampão de acetato de sódio – ácido acético em pH 4,5 e a temperatura foi mantida constante em $20,0 \pm 0,5$ °C. Os sistemas foram mantidos sob agitação constante de 200 rpm por um período de 3 horas.

O tempo de contato para que fosse atingido o equilíbrio de adsorção dos metais foi determinado através de ensaios cinéticos em batelada realizados de forma semelhante ao adotado para a construção das isotermas, determinando-se a porcentagem do metal adsorvido pela turfa em função do tempo. O valor de pH adotado (4,5) para a realização deste experimento, foi ajustado com auxílio de soluções diluídas de ácido nítrico e hidróxido de amônio.

3.7.2. INFLUÊNCIA DO pH NO PROCESSO DE ADSORÇÃO

O estudo da influência do pH no processo de adsorção foi realizado em experimentos em coluna, através da determinação da porcentagem de metal retido nas colunas de turfa em função do pH. Para isso foram percolados individualmente nas colunas, 25 mL de soluções dos metais nas concentrações 14 mg.L^{-1} para o Zn^{2+} e 1 mg.L^{-1} para o Cd^{2+} (seguidos de 10 mL de água deionizada para lavagem), em diferentes valores de pH, variando de 2 a 6,5, que corresponde aproximadamente ao pH de hidrólise dos metais na solução. O ajuste do pH das soluções foi feito com auxílio de soluções diluídas de ácido nítrico e hidróxido de amônio.

3.7.3. INTERFERENTES

Para o caso dos interferentes, foram estudadas as influências de concentrações variáveis dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} sobre as porcentagens de metal adsorvido nas colunas de turfa em pH 4,5. O procedimento adotado foi semelhante ao realizado nos ensaios de influência do pH no processo de adsorção, onde foram percoladas soluções dos metais nas mesmas concentrações, na presença de concentrações dos íons interferentes variando de 200 a 800 mg.L^{-1} de Na^+ ; 8 a 40 mg.L^{-1} de Ca^{2+} ; 20 a 80 mg.L^{-1} de Fe^{3+} ; e 8 a 40 mg.L^{-1} de Al^{3+} . O pH das soluções foi ajustado com o auxílio de soluções diluídas de ácido nítrico e hidróxido de amônio.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos ensaios realizados quanto à caracterização física e química da turfa e aos estudos de adsorção dos metais zinco e cádmio.

4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

O conhecimento de algumas características relacionadas às propriedades adsorptivas da turfa, contribui de forma relevante ao entendimento do fenômeno de adsorção dos metais, além de fornecer informações importantes sobre o tipo de turfa utilizada no estudo realizado. A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos da análise espectrográfica da turfa. A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos a partir da caracterização física e química da turfa.

Tabela 7. Análise espectrográfica da turfa.

Elemento	Concentração (%) [*]	Elemento	Concentração (%) [*]
B	< 0,003	Pb	< 0,0045
P	< 0,15	Sn	< 0,003
Fe	0,8	Bi	< 0,0015
Cr	< 0,0045	V	< 0,003
Ni	< 0,0045	Cu	0,01
Zn	< 0,15	Ba	< 0,015
Si	> 4	Co	< 0,0045
Al	> 2	Ca	0,07
Mn	0,03	Sb	< 0,0045
Mg	0,03	Ti	0,3

* Porcentagem com relação à massa de turfa seca ao ar.

Tabela 8. Caracterização física e química da turfa.

Grau de humificação [*]	H6 a H8
Umidade ^{**}	88 ± 2%
pH	3,6 ± 0,1
Carbono Orgânico [†]	39 ± 2%
Matéria Orgânica [†]	67 ± 3%
Cinzas [‡]	7,1 %
CTC (<i>in natura</i>) [†]	97 ± 4 m.e./100g
CTC (tratada) [†]	184 ± 7 m.e./100g
Massa Específica (ρ)	1,40 ± 0,05 g.cm ⁻³
Área de Superfície Específica (<i>S</i>)	14,23 ± 0,05 m ² .g ⁻¹

*Classificação Van Post (FUCHSMAN, 1980).

**Secagem ao ar até peso constante.

[†]Determinações relativas à massa de turfa seca ao ar.

[‡]Determinação por análise termogravimétrica.

Obs: Os resultados foram obtidos pelas médias de 3 determinações.

▪ ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA

Conforme mencionado no item 3.6.1. análise espectrográfica da turfa foi realizada com a intenção de se fazer uma avaliação preliminar dos constituintes majoritários e minoritários da turfa.

A partir dos resultados obtidos (Tabela 7), foram observados como constituintes majoritários da turfa em estudo, os elementos Fe, Si, Al, Mn, Mg, Cu, Ca e Ti. A grande maioria dos demais elementos analisados, não foi detectada pelo método.

Dentre os elementos detectados, estes podem ser considerados como constituintes comumente encontrados em amostras de solo. O elevado teor de silício e alumínio, por exemplo, indica a presença dos silicatos de alumínio como constituintes da porção mineral da turfa.

▪ GRAU DE HUMIFICAÇÃO

Avaliando os resultados obtidos na Tabela 8, podemos observar que, pelo grau de humificação apresentado (H6 a H8), trata-se de uma turfa moderadamente decomposta, de estrutura gelatinosa, onde ainda são identificadas no seu conteúdo porções lenhosas em decomposição e resíduos de plantas em pequena quantidade. Segundo informações obtidas dos técnicos operadores da turfeira, a coloração marrom escurecida e a quantidade moderada de fibras observadas na amostra, correspondem ao esperado a essa profundidade de coleta. Amostras coletadas em profundidades maiores caracterizam uma turfa preta em estágios de decomposição mais avançados.

▪ UMIDADE

A turfa bem decomposta pode reter de 400 a 800% de água na sua estrutura, ou seja, 4 a 8 vezes o sua própria massa. Abrindo-se drenos nas turfeiras, verifica-se que o material perde água com facilidade, ficando, mesmo após essa perda, com 80 a 90% de umidade (KIEHL, 1985).

A porcentagem de umidade encontrada por secagem da amostra ao ar (88%), demonstra que a turfa possui uma grande capacidade de retenção de água, característica que favorece a aplicação deste material como condicionador de solos. O elevado teor de matéria orgânica (67%) associado ao grande volume de água retido nesse tipo de solo, permite a infiltração e a retenção de grande quantidade de nutrientes por mais tempo nas vizinhanças das partículas da turfa, próximo à região radicular das plantas (D'AVILA *et al.* 1987). O processo de retenção dos íons metálicos nas colunas de turfa segue o mesmo princípio, onde esses íons são atraídos pelos grupos funcionais das substâncias húmicas da turfa e adsorvidos à sua superfície.

Durante o processo de beneficiamento da turfa, o processo de secagem é geralmente realizado ao lado da própria turfeira, pela ação da luz solar. Por esse processo, a umidade pode ser reduzida a valores entre 30 a 40%, ou, em condições favoráveis, atingir 15% (KIEHL, 1985). Este é um aspecto que deve ser levado em consideração, pois sabe-se que a turfa em condições de umidade muito baixa, torna-se praticamente hidrófoba, com dificuldade de rehidratação (D'AVILA *et al.*, 1987), o que tornaria inviável a sua utilização em sistemas de tratamento físico-químico de efluentes. Verifica-se portanto, a importância do controle da umidade da turfa para essa utilização. Apesar disso, a rehidratação da turfa, mesmo que dificultosa e incompleta, pode ser realizada por contato com água sob agitação durante determinado período estabelecido conforme a necessidade.

▪ ÍNDICE DE PH

Com relação ao pH, normalmente as turfas apresentam pH ácido, de aproximadamente 4, devido à presença dos ácidos húmico e fúlvico na sua estrutura (VALENTIN, 1994).

Segundo KIEHL (1985), turfeiras formadas junto aos solos ricos em cálcio podem apresentar pH mais elevado. Considera-se que a turfeira é deficiente em cálcio quando o pH encontrado está abaixo de 5,0 e suficiente em cálcio quando acima de 5,0.

De acordo com a classificação proposta por LUCAS *et al* (1985) (Tabela 9), o baixo valor de pH encontrado para a turfa estudada (3,6), a classifica na condição de *muito ácida*. Essa característica, associada ao elevado teor de matéria orgânica obtido (Tabela 8), indica a presença, em alta concentração, de substâncias como os ácidos húmico e fúlvico na sua composição. Conforme apresentado no capítulo 2, tais substâncias desempenham o principal papel na adsorção dos íons metálicos em solução.

Tabela 9. Classificação das turfas em função do pH (LUCAS *et al.*, 1985).

Turfa	pH
<i>muito ácida</i>	3,6 a 4,2
<i>ácida</i>	4,2 a 5,0
<i>com baixa acidez</i>	5,0 a 7,0
<i>alcalina</i>	acima de 7,0

Na realidade, um estudo mais detalhado com relação aos constituintes da matéria orgânica da turfa por métodos de extração e purificação das substâncias húmicas, forneceria informações mais precisas sobre o tipo de matéria orgânica encontrada. Normalmente, esse tipo de caracterização é feito através de estudos espectroscópicos, quando se deseja investigar os mecanismos de reação entre os grupos funcionais da turfa e os metais, o que não é a proposta deste trabalho. Apesar disso, características favoráveis com relação ao tipo de turfa utilizada podem ser atribuídas ao elevado teor de matéria orgânica obtido (67%). De acordo com KIEHL (1985), boas turfás devem conter mais de 40 % de matéria orgânica com 30 % de umidade, ou mais de 60 % de matéria orgânica se calculada na base de material seco à 110°C.

▪ CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA

O valor da capacidade de troca catiônica obtido para a turfa *in natura* (97 m.e./100g) é considerado elevado quando comparado a outros elementos constituintes do solo, conforme pode-se verificar na Tabela 10.

Tabela 10. Valores aproximados das capacidades de troca catiônica de alguns constituintes do solo.

Constituinte do solo	CTC (m.e./100g)
<i>vermiculita</i>	75
<i>montmorilonita</i>	50
<i>ilita</i>	15
<i>clorita</i>	15
<i>caulinita</i>	4
<i>óxidos de ferro e alumínio</i>	2

Fonte : BRADY (1989).

Na maioria dos solos, a capacidade de troca catiônica aumenta com o pH. Em valores muito baixos de pH, apenas as cargas associadas às argilas e aos colóides orgânicos retêm os íons que podem ser substituídos mediante troca catiônica. Em solos ricos em matéria orgânica como a turfa, apesar da sua acidez, são esperados valores de capacidade de troca catiônica acima de 90 m.e./100g (BRADY, 1989).

Valores de capacidade de troca catiônica entre 183 e 230 m.e. $100^{-1}g^{-1}$ foram obtidos por D'AVILA *et al.*(1987) em um estudo realizado com turfas tratadas da região de Sergipe, utilizando metodologia analítica semelhante à adotada neste trabalho. A eficiência do tratamento com solução de ácido clorídrico aplicado à turfa pode ser verificada pelo aumento de 92% na sua capacidade de troca catiônica (Tabela 8). Inicialmente, o tratamento foi aplicado somente com a intenção de eliminar impurezas que poderiam estar previamente fixadas à superfície da turfa. No entanto, evidências de mudanças no comportamento da adsorção dos metais pela turfa foram apontadas por alguns autores (SMITH *et al.*, 1977; GOSSET *et al.*, 1986; D'AVILA *et al.*, 1992). Da mesma forma foi verificado para o presente estudo, conforme observado através dos resultados de capacidade de troca catiônica obtidos para a turfa tratada (Tabela 8). Por esses motivos, foi utilizada a turfa na forma tratada nos ensaios de adsorção.

▪ MASSA ESPECÍFICA

A relação entre a massa contida em determinado volume de turfa define a densidade aparente. A tendência que a turfa apresenta para se contrair fortemente ao secar e para se expandir ao reabsorver água dificulta a determinação da densidade aparente. Pela secagem da turfa ocorre uma modificação na sua natureza coloidal, como acontece com outros materiais em dimensões coloidais, dificultando o reumedecimento. No laboratório obtém-se o rápido reumedecimento da turfa empregando-se um agente umectante como o álcool ou imergindo-a em água e aplicando o vácuo para remover o ar contido no colóide (KIEHL, 1985).

Apesar de o ensaio de determinação da massa específica ($1,4 \text{ g.cm}^{-3}$) ter sido realizado exclusivamente com o intuito de se utilizar o valor do seu resultado para o ensaio de determinação da área de superfície específica, podemos observar que, por ser um material poroso e com grande capacidade de reter água na sua estrutura, quando seca, a turfa apresenta-se como um material “leve”, de baixa densidade. Tal aspecto deve ser levado em consideração na etapa de dimensionamento do volume do sistema a ser desenvolvido para o tratamento do efluente com certa massa de turfa.

▪ **ÁREA DE SUPERFÍCIE ESPECÍFICA**

O resultado obtido a partir da medida da área de superfície específica da turfa ($14,23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) é considerado baixo quando comparado a valores encontrados na literatura (COUILLARD, 1994). Na realidade, a medida da área de superfície específica de um determinado material depende, além das características do material, da granulometria na qual foi realizado o ensaio e da metodologia empregada para a determinação. O único exemplo encontrado na literatura de medida de área superfície específica de turfa utilizando adsorção de nitrogênio foi realizado por POOTS & MCKAY (1994). Os autores obtiveram um resultado de $27,3 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ com partículas de tamanho entre 0,15 e 0,25 mm. Observa-se que tal resultado corresponde a praticamente o dobro do obtido neste trabalho. A explicação para essa diferença deve-se, em grande parte, à faixa granulométrica utilizada (0,074-1,000 mm).

É muito importante ressaltar que o intervalo de tamanho de partícula adotado para realização dos ensaios de adsorção (0,074-1,000 mm), foi escolhido de forma a satisfazer às características necessárias de vazão das soluções percoladas nas colunas, bem como aproveitar ao máximo a quantidade de material para essa utilização. Ou seja, os ensaios em batelada poderiam ter sido realizados com a turfa a um tamanho de partícula inferior, obtendo-se assim uma maior capacidade de adsorção dos metais e, conseqüentemente um maior valor de área de superfície específica. Porém, a condição de fluxo das soluções

percoladas nas colunas de turfa foi tida como fator prioritário para a escolha da faixa granulométrica utilizada.

▪ ANÁLISE DE CINZAS E ANÁLISE TÉRMICA

Do ponto de vista químico, conforme visto no capítulo 2, a turfa constitui-se na sua maioria de átomos de carbono, oxigênio e hidrogênio. Ao lado desses elementos são encontrados outros de natureza mineral que normalmente são os componentes das cinzas. Nos carvões de origem vegetal ou animal, essas cinzas são constituídas de sais ou óxidos de metais próprios dos materiais de origem (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e outros).

Nas hulhas, linhitos e turfás, além desses materiais, podem ser encontrados alumina, silicatos e componentes minerais estranhos derivados dos processos de estratificação geológica ou de fenômenos metamórficos entre as camadas geológicas e esses materiais (CAIO *et al.*, 1979).

Os resultados obtidos quanto à porcentagem de cinzas da turfa estudada (7,1 %), foram confirmados por análise gravimétrica, realizada por queima da amostra a 1.100 °C por 2 horas.

Com o intuito de se observar o comportamento térmico das porções orgânica e inorgânica da turfa, foram realizados ensaios de análise térmica do material conforme descrito no item 3.6.7. As curvas obtidas do ensaio de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) em função da temperatura são apresentadas na Figura 9. A perda de massa em função da temperatura pode ser observada na Tabela 11.

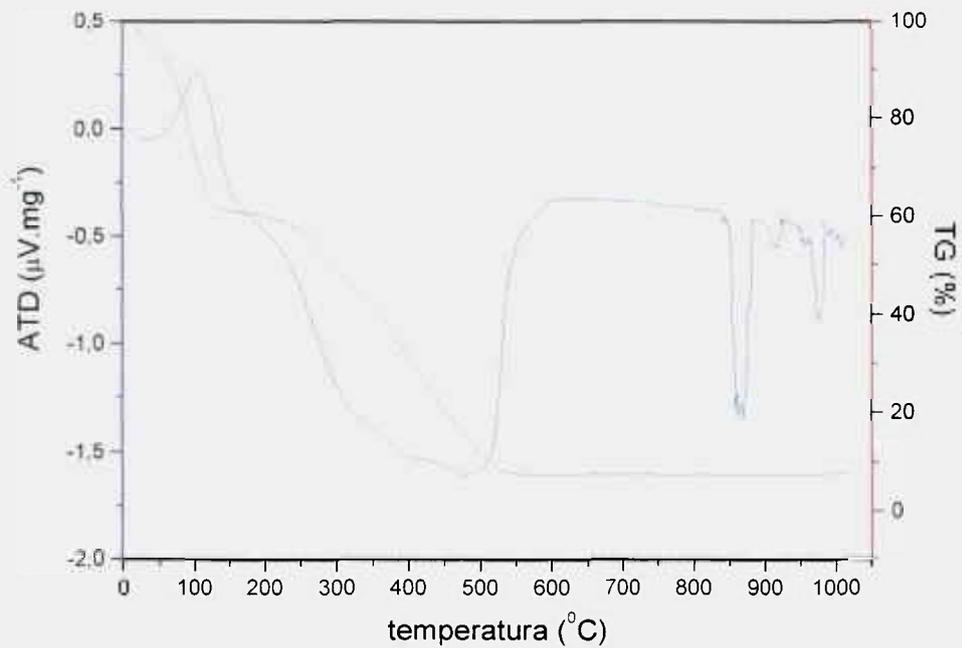


Figura 9. Curvas de análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica (ATG) da turfa.

Tabela 11. Perda de massa em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
103	28,5
103 - 240	13,5
240 - 550	50,9
550 - 1.100	0,0
cinzas	7,1

Avaliando os resultados da análise térmica diferencial (ATD) e termogravimétrica da turfa (ATG) (Figura 9 e Tabela 11), podemos observar a perda de massa de água adsorvida por desidratação da amostra a 103°C, caracterizado na curva de ATD pelo pico endotérmico formado a essa temperatura. A oxidação total da matéria orgânica pode ser verificada no intervalo de temperatura entre 103 e 550 °C, pela perda de massa associada ao grande pico exotérmico. A perda de massa verificada entre 103 e 240 °C indica a presença do material orgânico volátil na amostra.

Podemos observar na Tabela 11 que o valor da perda de massa correspondente à oxidação da matéria orgânica total da amostra (64,4 %), obtido pela soma das perdas de massa nas temperaturas entre 103 e 240 °C, e 240 e 550 °C, é próximo ao obtido a partir do ensaio de determinação da matéria orgânica (67%) (Tabela 8).

Os picos observados entre 850 e 1.000 °C na curva de ATD são característicos de fenômenos como: reações da sílica e da alumina à essas temperaturas, e desenvolvimento de novas fases cristalinas, consistindo de silicatos e aluminossilicatos (GOULART, 1995). A indicação da ocorrência de tais fenômenos é baseada no elevado teor de silício e alumínio encontrado na turfa, através da análise espectrográfica (Tabela 7).

4.2. ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de adsorção realizados conforme descrito nos itens 3.7.1. a 3.7.3.

4.2.1. ESTUDOS DE EQUILÍBRIO

Para a construção das isothermas de adsorção, inicialmente foi determinado o tempo necessário para que fosse atingido o equilíbrio de adsorção dos metais pela turfa. As Tabelas 12 e 13 e a Figura 10 apresentam os resultados dos ensaios cinéticos de adsorção do zinco e do cádmio pela turfa em pH 4,5.

Tabela 12. Cinética de adsorção do Zn pela turfa.

Tempo de contato (min)	número de contagens* (solução sobrenadante – BG**)	Zn na solução sobrenadante (%)
0	59.283	100,0
3	34.432	58,1
15	7.173	12,1
45	3.830	6,5
60	4.553	7,7
105	3.421	5,8
180	3.065	5,2

Contagem Zn (total) = 59.448

*Tempo de contagem = 2 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 165

Condições : massa de turfa = 0,5 g; volume da solução = 25 mL

Tabela 13. Cinética de adsorção do Cd pela turfa.

Tempo de contato (min)	número de contagens* (solução sobrenadante – BG**)	Cd na solução sobrenadante (%)
0	60.971	100,0
1	16.523	27,1
3	8.572	14,1
5	4.634	7,6
10	3.091	5,1
20	2.646	4,3
45	860	1,4
60	1305	2,1
90	1073	1,8
120	451	0,7
180	439	0,7

Contagem Cd (total) = 63.202

*Tempo de contagem = 4 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 2.231

Condições : massa de turfa = 0,5 g; volume da solução = 25 mL

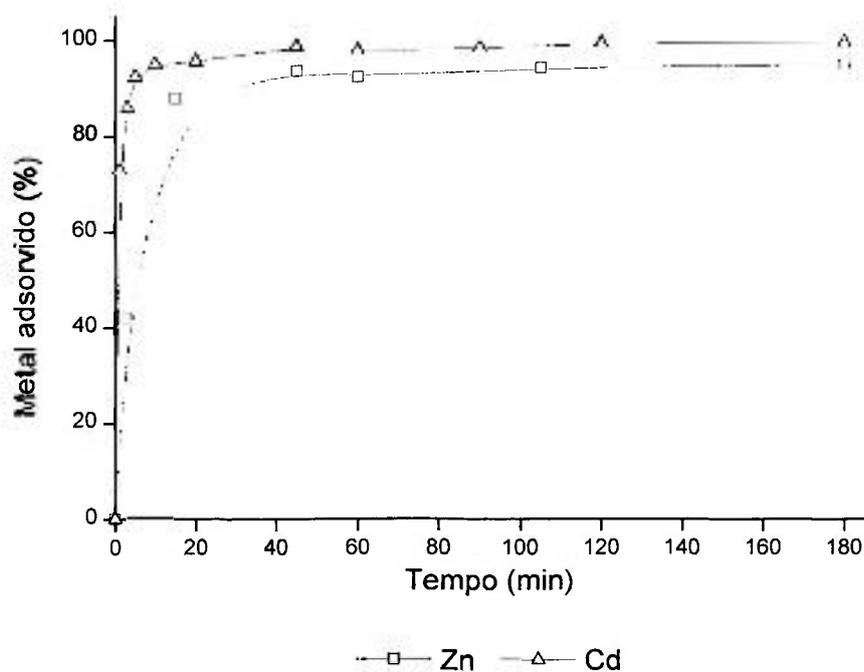


Figura 10. Cinética de adsorção dos metais pela turfa.

Normalmente, esse tipo de ensaio é realizado com o intuito de se investigar os mecanismos das reações através de um estudo cinético da reação entre os metais e a turfa. Pela determinação das constantes das reações, é possível se calcular a ordem dessas reações e, conseqüentemente o tipo de processo que governa a adsorção dos metais em solução (GOSSET *et al.*, 1986; CHEN *et al.*, 1990; HO & MCKAY, 1999).

Para o presente estudo, o ensaio foi realizado com o simples intuito de se estabelecer um intervalo de tempo adequado para realização dos experimentos necessários à construção das isotermas de adsorção. Podemos observar portanto, nos resultados apresentados nas Tabelas 12 e 13 e na Figura 10 que, para ambos os metais estudados, o tempo de equilíbrio foi atingido em aproximadamente 60 minutos. Dessa forma, para os experimentos termodinâmicos foi estabelecido um tempo de contato de 180 minutos sob agitação constante (item 3.7.1.), o que corresponde a um excesso de 120 minutos além do tempo de equilíbrio.

É importante ressaltar que o valor de pH adotado (4,5) para a realização dos experimentos de equilíbrio foi escolhido baseado nos resultados obtidos do estudo de influência do pH no processo de adsorção dos metais, que serão apresentados no item 4.2.2.

ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A partir dos dados experimentais obtidos dos estudos de equilíbrio (Tabelas 14 e 15), foram construídas isotermas de adsorção e testadas para o modelo de Langmuir, conforme descrito no capítulo 2.

Tabela 14. Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Zn pela turfa.

Concentração inicial de Zn na solução C_i (mmol.L ⁻¹)	número de contagens após atingido o equilíbrio* (solução – BG**)	Concentração de Zn na condição de equilíbrio	
		solução C_e (mmol.L ⁻¹)	turfa X (mmol.g ⁻¹)
0,2223	987	0,0016	0,0111
0,8346	3.375	0,0204	0,0407
1,4465	5.425	0,0567	0,0695
2,0584	11.025	0,1641	0,0947
2,6703	17.150	0,3309	0,1170
3,2822	26.650	0,6322	0,1325
3,8941	41.713	1,1740	0,1360
4,5060	51.313	1,6708	0,1418
5,1179	59.075	2,1849	0,1467
5,7298	67.950	2,8140	0,1458
6,3417	77.038	3,5310	0,1405
6,9536	83.488	4,1958	0,1379

Contagem Zn (total) = 139.152

*Tempo de contagem = 4 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 783

Condições : massa de turfa = 0,5 g; volume da solução = 25 mL

Tabela 15. Resultados dos estudos de equilíbrio de adsorção do Cd pela turfa.

Concentração inicial de Cd na solução C_i (mmol.L ⁻¹)	número de contagens após atingido o equilíbrio* (solução – BG**)	Concentração de Cd na condição de equilíbrio	
		solução C_e (mmol.L ⁻¹)	turfa X (mmol.g ⁻¹)
0,0089	834	0,0001	0,0044
0,7295	1.463	0,0101	0,0360
1,0853	2.830	0,0290	0,0528
1,4412	4.430	0,0602	0,0691
1,7970	4.759	0,0807	0,0858
2,1528	6.953	0,1412	0,1006
2,5087	11.797	0,2792	0,1115
2,8645	15.909	0,4300	0,1217
3,5762	25.215	0,8508	0,1363
4,2879	34.405	1,3918	0,1448
4,9996	40.934	1,9308	0,1534
5,7112	45.852	2,4707	0,1620
7,1346	54.458	3,6658	0,1734

Contagem Cd (total) = 108.191

*Tempo de contagem = 4 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 2.200

Condições : massa de turfa = 0,5 g; volume da solução = 25 mL

Nas Figuras 11 e 12 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente comparativamente à isoterma de Langmuir construídas através do ajuste dos dados experimentais segundo as equações (8) e (9) do item 2.2.1.1. Os coeficientes de correlação r e as constantes obtidas a partir da linearização das isotermas (Figura 12), são apresentados na Tabela 16.

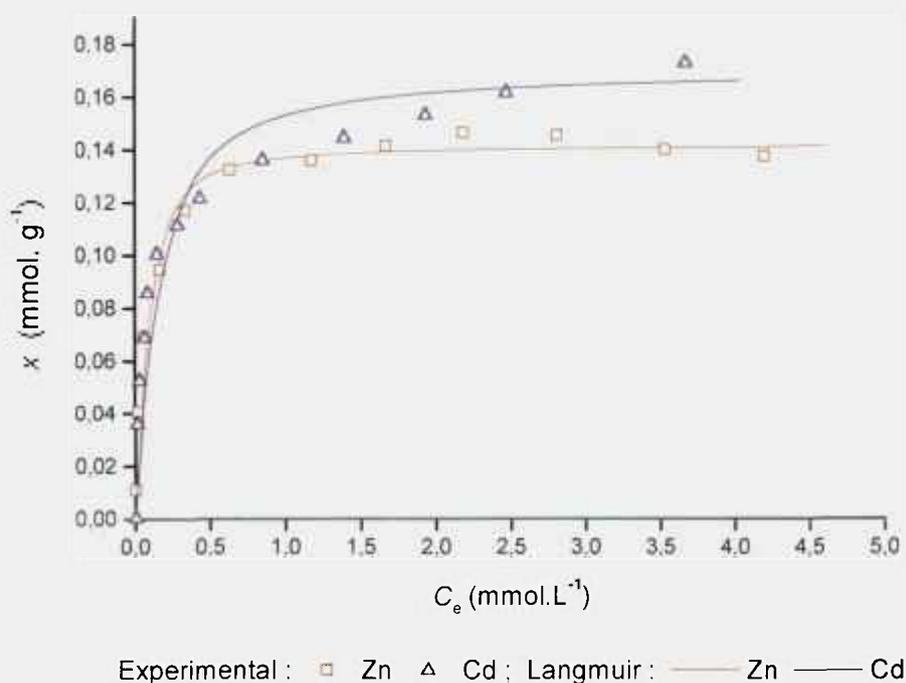


Figura 11. Isotermas de adsorção.

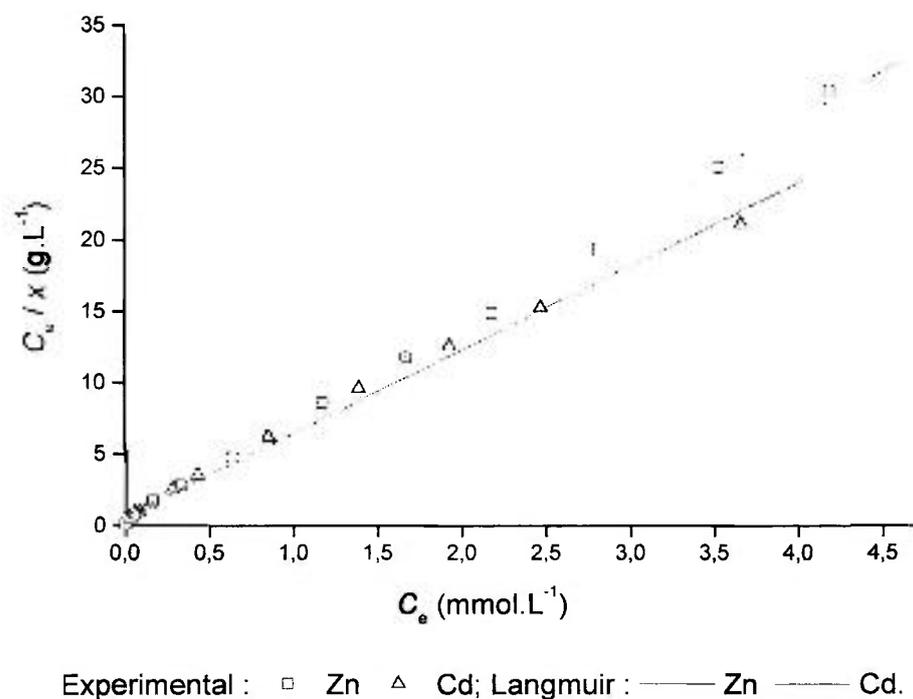


Figura 12. Isotermas de adsorção linearizadas.

Tabela 16. Constantes de Langmuir.

Metal	a_L (L.g ⁻¹)	K_L (L.mol ⁻¹)	x_m (mmol.g ⁻¹)	r
Zinco	3,49	$24,40 \cdot 10^3$	0,143	0,9992
Cádmio	1,45	$8,47 \cdot 10^3$	0,171	0,9973

Como podemos observar nas Tabelas 14, 15 e 16, e nas Figuras 11 e 12, a adsorção dos íons metálicos pela turfa pode ser bem representada pelas isotermas de Langmuir, o que caracteriza um fenômeno de adsorção com formação de monocamada sobre a superfície do adsorvedor.

O estudo termodinâmico da adsorção permite classificá-la em função do tipo de interação estabelecida entre a superfície do adsorvedor e a espécie adsorvida, em adsorção física ou química. Na adsorção física as energias envolvidas são da ordem de 300 a 3000 J.mol⁻¹. Na adsorção química, devido aos tipos de ligações formadas, esses valores podem variar de cerca de 40 a 400 kJ.mol⁻¹ (MOORE, 1976). A partir dos valores das constantes K_L obtidos das isotermas (Tabela 16), é possível calcular-se a energia de adsorção ΔG_{ads}^0 envolvida no processo, segundo a equação (CASTELLAN, 1986):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K_L$$

Onde R representa a constante universal dos gases (8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹) e T a temperatura em Kelvin.

Os valores calculados para as energias de adsorção (24,6 kJ.mol⁻¹ para o zinco e 22,0 kJ.mol⁻¹ para o cádmio), fornecem a indicação termodinâmica de que a interação entre os íons metálicos e a turfa é governada pelo fenômeno de adsorção química. Conforme apresentado no capítulo 2 (Figura 6), a interação entre os íons metálicos e os grupos funcionais das substâncias húmicas ocorre preferencialmente através de ligações mais fortes, com a formação de complexos e estruturas quelantes (STEVENSON, 1994).

Os valores da capacidade de saturação da monocamada (x_m) obtidos são muito semelhantes para os dois metais estudados, onde podemos verificar uma maior capacidade para o cádmio em relação ao zinco. A mesma ordem de capacidades foi verificada em outros trabalhos encontrados na literatura (LEE & LOW, 1997; MCKAY & PORTER, 1997). No estudo realizado por MCKAY & PORTER (1997) de determinação de parâmetros de equilíbrio na adsorção de íons metálicos sobre turfa, resultados semelhantes de capacidade de saturação

da monocamada foram obtidos : 0,179 mmol.g⁻¹ para o zinco e 0,188 mmol.g⁻¹ para o cádmio.

A saturação da monocamada da turfa pelo zinco pode ser claramente verificada na Tabela 14 a partir da concentração de equilíbrio C_e obtida em aproximadamente 1,67 mmol.L⁻¹. Fazendo-se a regressão linear da isoterma na forma linearizada até esse valor, o coeficiente de correlação r obtido é de 0,9993, confirmando a representação do fenômeno de adsorção do zinco segundo a equação de Langmuir.

No caso do cádmio, apesar de calculada a capacidade de saturação da turfa para o metal, observa-se na Tabela 15, que essa condição de saturação não foi efetivamente constatada. No entanto, para a faixa de concentração estudada, foi verificada uma boa correlação dos resultados experimentais segundo a isoterma de Langmuir.

No intuito de se avaliarem alguns aspectos significativos no processo de adsorção dos metais, algumas propriedades relacionadas aos íons metálicos estudados são apresentadas na Tabela 17 (SCIPIONE INTERATIVA).

Tabela 17. Algumas propriedades dos íons metálicos (SCIPIONE INTERATIVA).

Íon	Eletronegatividade	Raio Iônico Hidratado (Å)
Zn ²⁺	1,65	0,74
Cd ²⁺	1,69	0,95

Quanto mais eletronegativos forem os metais, mais fortemente atraídos serão pela superfície da turfa (MCKAY & PORTER, 1997). Essa afirmativa pode ser confirmada comparando-se os resultados obtidos, apresentados nas Tabelas 15 e 16. Podemos observar também, uma pequena diferença nos valores das eletronegatividades dos metais estudados, onde o cádmio apresenta-se ligeiramente mais eletronegativo que o zinco. A mesma tendência pode ser

verificada pelos resultados obtidos das suas respectivas capacidades de adsorção x_m : 0,143 mmol.g⁻¹ para o Zn e 0,171 mmol.g⁻¹ para o Cd.

Com relação ao raio iônico, quanto menor o raio iônico, maior a quantidade de moléculas que podem ser adsorvidas à uma área específica do adsorvedor. No entanto, observando os valores dos raios iônicos dos metais estudados na Tabela 17, essa afirmativa não está de acordo com o comportamento verificado para a adsorção dos metais, onde os resultados indicam uma maior afinidade da turfa pelo cádmio em relação ao zinco. Esse fato mostra que outros parâmetros como a eletronegatividade e a capacidade de saturação da monocamada, definem a ordem de afinidade de adsorção dos metais pela turfa.

A Tabela 18 apresenta os valores das áreas de superfície específica calculadas para ambos os metais estudados, segundo a equação (10) do item 2.2.1.1., utilizando, para o cálculo de A_m , os valores dos raios iônicos dos respectivos metais descritos na Tabela 17.

Tabela 18. Área de superfície específica calculada para os metais estudados.

Íon	Área de Superfície Específica (S) (m ² .g ⁻¹)
Zn ²⁺	1,479
Cd ²⁺	2,929

Conforme mencionado no item 2.2.1.1., esses valores podem variar muito de acordo com a natureza do adsorvedor, granulometria e o tipo de substância adsorvida. Por esse motivo POOTS & MCKAY (1994) mediram a área de superfície específica da turfa utilizando corantes básico e ácido. Para um tamanho de partícula entre 0,15 e 0,25 mm, foi obtido um valor de 122,2 m².g⁻¹ para o corante básico, enquanto que para o corante ácido a área foi calculada em 11,8 m².g⁻¹. A forte atração pelos cátions básicos deve-se principalmente à presença

dos grupos funcionais negativamente carregados associados às substâncias húmicas contidas na turfa. No caso dos corantes ácidos, a repulsão entre os ânions e esses grupos funcionais, resulta em um baixo valor de área de superfície específica. Da mesma forma, apesar de estarmos tratando de cátions apenas, a maior afinidade da turfa pelo cádmio em relação ao zinco pode ser verificada pela diferença nos valores das áreas superficiais calculadas para os respectivos elementos.

Os valores de área de superfície específica calculados na Tabela 8 não devem ser comparados aos obtidos a partir dos ensaio de caracterização ($14,23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), pois a metodologia empregada para realização dos ensaios difere em muitos aspectos. Além do que, os ensaios de adsorção foram realizados com a turfa úmida em solução e a análise de BET foi feita com a turfa na forma seca. Como foi mencionado no item 4.1., as propriedades da turfa podem ser alteradas pela secagem e rehidratação.

Uma última observação poderia ser feita com relação à ordem de afinidade da turfa pelos metais. Na Figura 10, observamos uma pequena diferença no comportamento da adsorção dos metais em função do tempo, indicando, nos primeiros 5 minutos, uma adsorção mais rápida e eficiente do cádmio em relação ao zinco. Porém, nesse caso, deve-se levar em consideração o efeito da concentração inicial dos íons metálicos na solução, onde foram utilizados $14,6 \text{ mg.L}^{-1}$ de zinco e 2 mg.L^{-1} de cádmio devido à necessidade de se obter um número razoável de contagens durante a medida da atividade das amostras, conforme explicado no item 3.4.

HO & MCKAY (1999) estudaram a influência da concentração inicial na adsorção de chumbo pela turfa em uma faixa de concentrações variando de 101 a 504 mg.L^{-1} e verificaram que o tempo necessário a se atingir a condição de equilíbrio aumenta com o aumento da concentração inicial do íon metálico na solução. Portanto, um estudo mais detalhado sobre a influência da concentração inicial dos íons nas soluções seria necessário para que se pudesse relacionar a maior afinidade da turfa pelo cádmio aos resultados obtidos nos ensaios cinéticos realizados.

4.2.2. ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

O estudo da influência do pH sobre a adsorção dos íons metálicos foi realizado com o intuito de se determinar uma faixa de pH em que é possível se obter uma remoção eficiente dos metais em colunas de turfa, visando o aspecto operacional de sistemas de tratamento de efluentes. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 19 e 20 e na Figura 13.

Tabela 19. Influência do pH no processo de adsorção do Zn pela turfa.

pH	número de contagens* (solução efluente – BG**)	Zn na solução efluente (%)
2,0	64.516	99,1
3,0	33.141	50,9
3,9	274	0,4
4,9	508	0,8
6,0	1.166	1,8
6,5	1.830	2,8

Contagem Zn (total) = 65.328

*Tempo de contagem = 2 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 193

Condições : massa de turfa nas colunas = 0,2 g

volume das soluções percoladas = 25 mL

Tabela 20. Influência do pH no processo de adsorção do Cd pela turfa.

pH	número de contagens* (solução efluente – BG**)	Cd na solução efluente (%)
2,0	223.379	94,4
2,9	43.725	18,5
3,5	3.265	1,4
6,0	2.792	1,2
6,5	2.342	1,0

Contagem Cd (total) = 238.844

*Tempo de contagem = 4 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 2.239

Condições : massa de turfa nas colunas = 0,2 g

volume das soluções percoladas = 25 mL

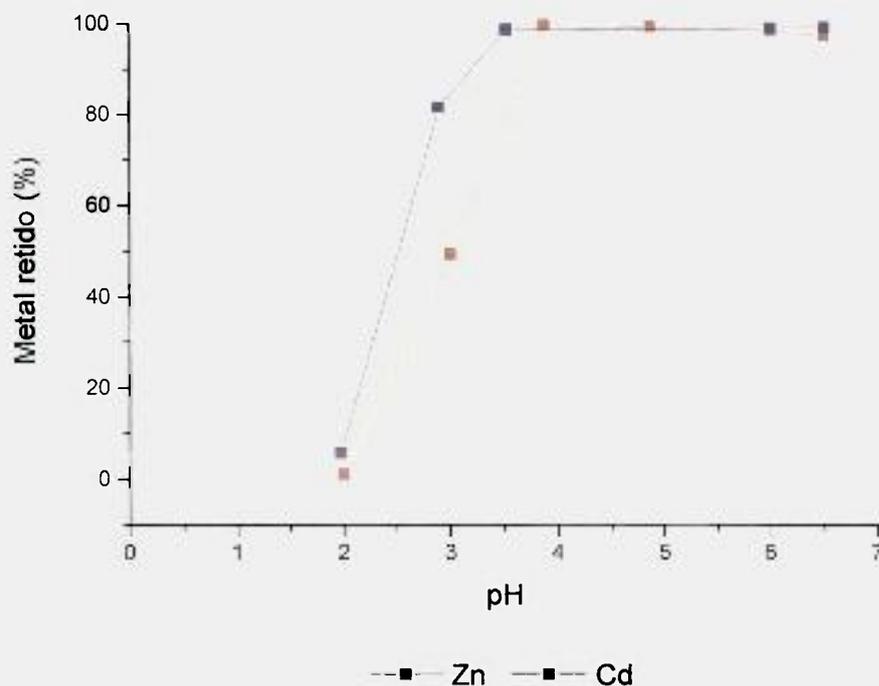


Figura 13. Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função do pH inicial das soluções percoladas.

Nas Tabelas 19 e 20 e na Figura 13, podemos observar pelos resultados obtidos que, para ambos os metais estudados, o fenômeno de adsorção é dependente do pH. O comportamento da adsorção dos íons metálicos nas colunas foi bastante similar para a faixa de pH estudada. Porcentagens de retenção acima de 98% foram verificadas para ambos os metais em uma faixa de pH de 3,5 a 6,5. Abaixo desses valores, a retenção é fortemente prejudicada e, em pH 2, é praticamente nula. A maior afinidade da turfa pelo cádmio em relação ao zinco pode ser novamente observada nesse caso pela pequena diferença nos valores de retenção na faixa de pH entre 2 e 3,5. Em pH 3, por exemplo, foram obtidas porcentagens de retenção de aproximadamente 49% para o zinco e 82% para o cádmio. Nesse caso, a influência da concentração inicial não precisa ser levada em consideração, pois os experimentos foram realizados em coluna, o que permite o estabelecimento de múltiplos estágios de equilíbrio ao longo do seu comprimento. Além disso, as soluções percoladas foram preparadas com quantidades dos metais bem inferiores às capacidades de saturação da massa de turfa empacotada no interior das colunas.

É importante ressaltar que as soluções foram preparadas de forma a se estudar a influência do pH na retenção dos metais na forma solúvel. Ou seja, foram estudadas faixas de pH correspondentes a valores inferiores ao pH de hidrólise dos metais nas suas respectivas concentrações. Um único experimento foi realizado para cada metal com suas respectivas soluções em pH 8,5, onde foram obtidas porcentagens de retenção de 97% para o zinco e 99% para o cádmio. Estes resultados, conduziriam-nos a afirmar que a turfa continua a funcionar como um excelente adsorvedor dos metais em solução mesmo na forma hidrolisada ou complexada. Contudo, com os metais nessas condições, seria necessário desenvolver um estudo à parte para que se pudesse compreender o fenômeno de adsorção dessas formas sobre a superfície da turfa.

Em valores de pH acima de 9, foi observada a degradação da estrutura da turfa conforme previsto pela literatura (COUPAL & LALANCETTE, 1976), descrita no item 2.2. A solubilização parcial das substâncias húmicas pode ser verificada pela coloração amarelo-escurecida observada nas soluções alcalinas submetidas ao contato com a turfa.

4.2.3. INTERFERENTES

Os ensaios de adsorção dos metais na presença de elementos interferentes foram realizados na intenção de se determinar a máxima concentração desses elementos nas soluções dos metais, na qual ainda seja possível obter-se uma retenção eficiente dos metais nas colunas de turfa.

O critério de escolha dos elementos a serem estudados como interferentes foi baseado na ocorrência comum desses íons nas águas, geralmente aparecendo como constituintes de sais inorgânicos dissolvidos. Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas 21 e 22 e nas Figuras 14, 15, 16 e 17.

Tabela 21. Porcentagem de Zn na solução efluente em função da concentração do íon interferente.

Íon Interferente	Concentração do íon interferente (mg.L ⁻¹)	número de contagens* (solução efluente – BG ^{**})	Concentração de Zn na solução efluente (%)
Na ⁺	200	1.749	3,3
	400	12.560	23,7
	800	23.847	45,0
Ca ²⁺	8	3.074	5,8
	20	7.419	14,0
	40	22.681	42,8
Fe ³⁺	20	1.431	2,7
	40	2.120	4,0
	80	10.705	20,2
Al ³⁺	8	4.610	8,7
	20	4.557	8,6
	40	7.684	14,5

Contagem Zn (total) = 53.179

*Tempo de contagem = 2 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 185

Condições : massa de turfa nas colunas = 0,2 g

volume das soluções percoladas = 25 mL

Tabela 22. Porcentagem de Cd na solução efluente em função da concentração do íon interferente.

Íon Interferente	Concentração do íon interferente (mg.L ⁻¹)	número de contagens* (solução efluente – BG ^{**})	Concentração de Cd na solução efluente (%)
Na ⁺	200	2.235	2,56
	400	943	1,08
	800	25.220	28,89
Ca ²⁺	8	0	0
	20	3.204	3,67
	40	14.317	16,4
Fe ³⁺	20	1.004	1,15
	40	1.196	1,37
	80	2.470	2,83
Al ³⁺	8	646	0,74
	20	7.298	8,36
	40	9.306	10,66

Contagem Cd (total) = 89.509

*Tempo de contagem = 4 minutos

**Contagem *back ground* (média) = 2.213

Condições : massa de turfa nas colunas = 0,2 g

volume das soluções percoladas = 25 mL

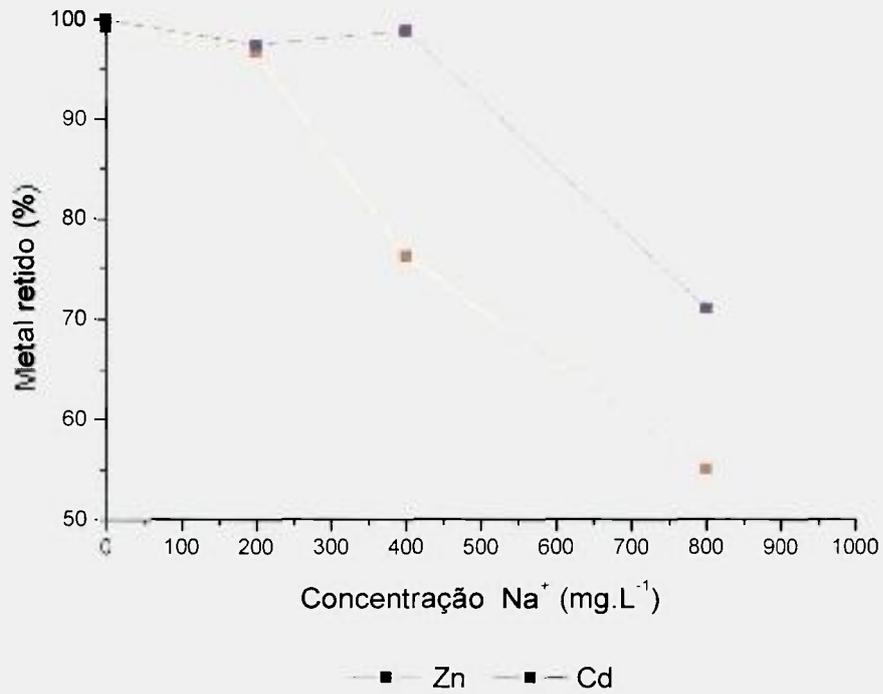


Figura 14. Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Na⁺.

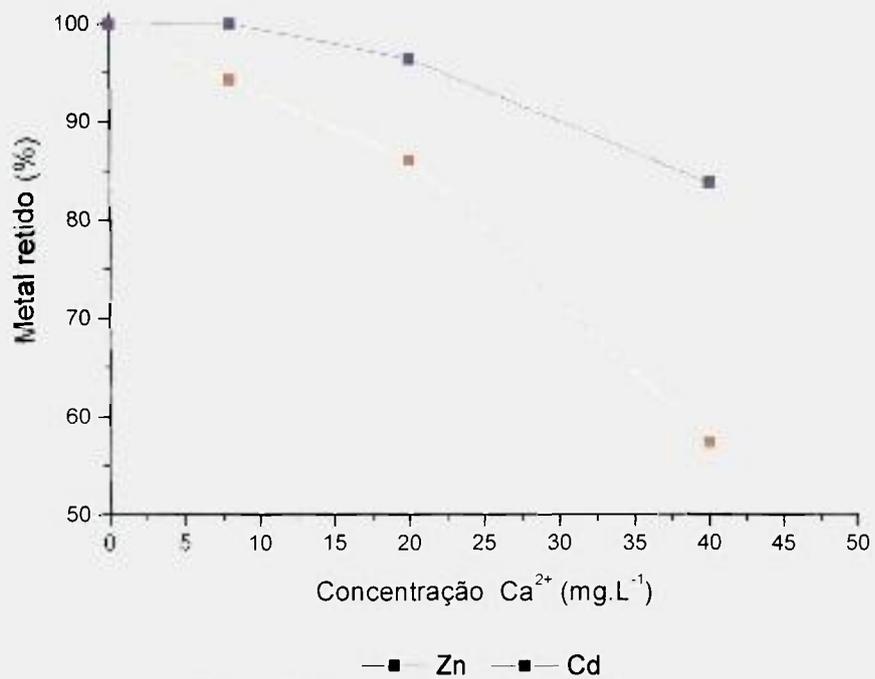


Figura 15. Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Ca²⁺.

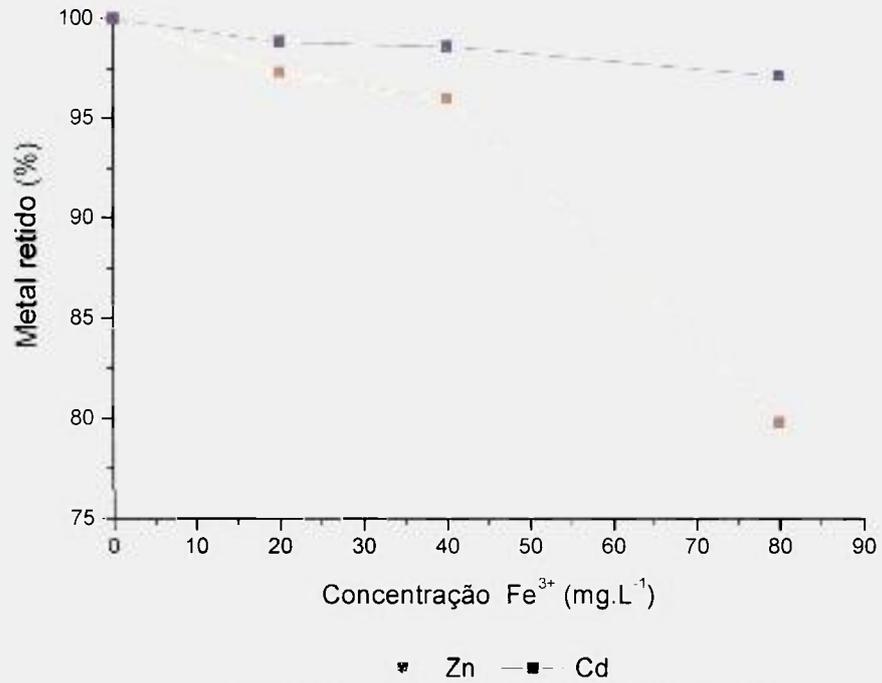


Figura 16. Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Fe³⁺.

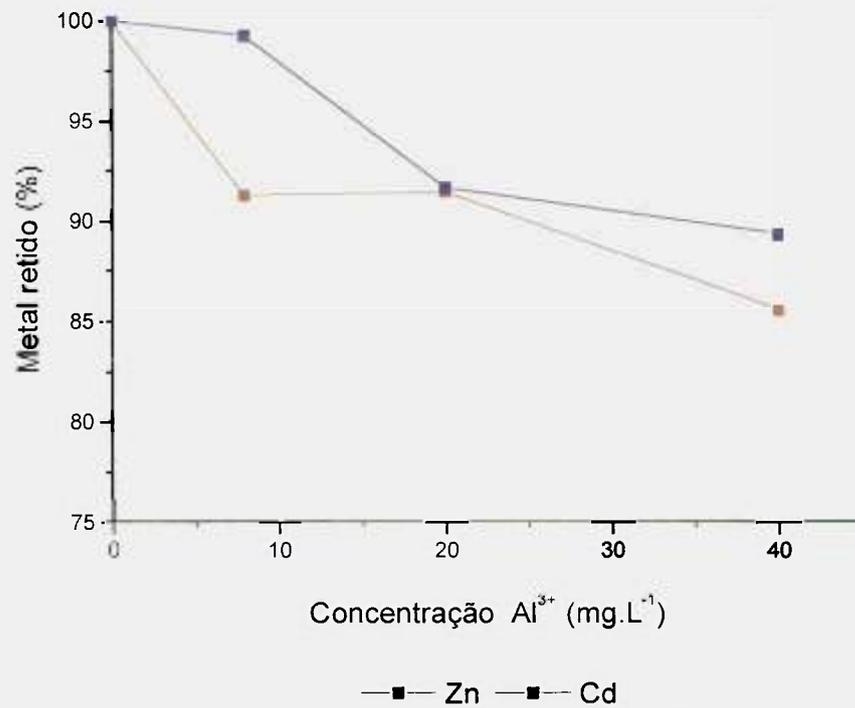


Figura 17. Porcentagem de retenção dos metais nas colunas em função da concentração de Al³⁺.

Observando os resultados apresentados nas Tabelas 21 e 22 e nas Figuras 14, 15, 16 e 17, podemos verificar que a presença de quantidades variáveis dos íons Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} provocou alterações na adsorção dos metais. Para todos os casos, a retenção do zinco nas colunas foi mais prejudicada pela presença dos íons interferentes comparativamente à retenção do cádmio. Tal aspecto constitui mais uma evidência da maior afinidade da turfa pelo cádmio em relação ao zinco, podendo ser sustentado pela tendência verificada a partir da interpretação dos resultados obtidos nos estudos de equilíbrio e de influência do pH, respectivamente nos itens 4.2.1. e 4.2.2.

Avaliando caso a caso a influência dos íons interferentes sobre a adsorção dos metais, podemos verificar que, com relação aos valores máximos de concentrações desses íons em solução, a partir da qual a retenção dos metais é reduzida a menos de 95 %, podemos estabelecer uma ordem decrescente dos íons de acordo com a sua influência no processo, como sendo $\text{Al}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} \gg \text{Na}^+$. Este comportamento pode ser observado para ambos os metais estudados porém, apesar de o Al^{3+} aparentar exercer maior influência sobre a retenção do zinco, acima de 20 mg.L^{-1} , o Ca^{2+} apresenta-se como sendo mais prejudicial à adsorção do metal pela turfa (Tabela 21; Figura 15).

Em concentrações entre 8 e 80 mg.L^{-1} (Tabelas 21 e 22; Figura 16), o Fe^{3+} exerce pouca influência sobre a retenção do cádmio. O mesmo comportamento não é verificado para o zinco, onde na concentração de 80 mg.L^{-1} do elemento, a retenção do metal na coluna é reduzida a aproximadamente 79 %.

O Na^+ apareceu como sendo o elemento menos interferente na adsorção dos metais, onde a sua influência foi verificada em concentrações acima de 200 mg.L^{-1} para o zinco e 400 mg.L^{-1} para o cádmio.

Como um simples objeto de referência para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos nas Tabelas 21 e 22 e nas Figuras 14 e 15, a Tabela 23 apresenta alguns valores das concentrações de sódio e cálcio em amostras de águas tratadas, destinadas ao consumo humano, coletadas em diferentes localidades da cidade de São Paulo (PIRES, 1994).

Tabela 23. Sódio e Cálcio em águas de abastecimento em diferentes localidades da cidade de São Paulo (PIRES, 1994).

Zona	[Na ⁺] (mg.L ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mg.L ⁻¹)
<i>Norte</i>	1,6 ± 0,01	5,3 ± 0,1
<i>Sul</i>	3,6 ± 0,9	10,0 ± 1,7
<i>Leste</i>	1,7 ± 0,2	8,5 ± 4,5
<i>Oeste</i>	3,1 ± 1,4	10,5 ± 4,1
<i>Centro</i>	1,9 ± 0,4	7,2 ± 0,7
<i>Média ± DPR</i>	2,4 ± 0,9	8,3 ± 2,1
<i>Intervalo</i>	1,6 – 3,6	5,3 – 10,5

Os valores das concentrações apresentados na Tabela 23, referem-se, conforme mencionado, à águas tratadas, ou seja, águas que já foram submetidas a um tratamento prévio em estações de tratamento e apresentam condições satisfatórias para o consumo público. Relacionando esses valores aos obtidos nas Tabelas 21 e 22, podemos observar que, com relação ao Na⁺, as concentrações a partir das quais esse elemento começa a agir como interferente na adsorção dos metais são da ordem de 100 a 200 vezes maiores que as encontradas nessas águas. No caso do Ca²⁺, verifica-se que níveis de concentrações do elemento da mesma ordem dos encontrados em águas tratadas são suficientes para que a retenção dos metais pela turfa seja comprometida. Tal aspecto pode restringir de maneira drástica a aplicação da turfa em sistemas de tratamento de efluentes, onde para que se obtenha um processo eficiente de remoção dos metais, talvez sejam necessários tratamentos prévios de abrandamento para redução da concentração de Ca²⁺ nesses efluentes.

Em um estudo empírico de troca iônica realizado por WOLF *et al.* (1986), a seletividade relativa da turfa foi investigada para os íons H⁺, Ca²⁺ e alguns íons de

metais pesados (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+}). Em um dos experimentos realizados, foram verificados os conceitos de seletividade de troca iônica ou exclusão competitiva utilizando-se a turfa tratada com solução de ácido clorídrico, saturada com Ca^{2+} , em contato com soluções contendo pequenas quantidades de íons metálicos e quantidades variáveis de íons Ca^{2+} . Os resultados revelaram que quanto maior a quantidade de Ca^{2+} adicionada ao sistema, menor a quantidade de *situs* de troca disponíveis para a adsorção dos metais. Na verdade, o que ocorre é a competição entre os íons metálicos e o Ca^{2+} , em que adição de Ca^{2+} ao sistema provoca o deslocamento do equilíbrio no sentido do aumento da concentração de Ca^{2+} na turfa.

Ainda nesse estudo, foi verificada a maior afinidade da turfa pelos íons H^+ comparativamente ao Ca^{2+} e, a troca entre os íons H^+ e os íons metálicos foi observada nesses sistemas, indicando a maior afinidade da turfa pelos metais em relação ao Ca^{2+} .

No estudo da influência do pH, a maior afinidade da turfa pelos íons H^+ com relação aos metais estudados pode ser verificada através das porcentagens de retenção dos metais nas colunas em valores de pH abaixo de 3,5, caracterizando o comportamento da turfa como um trocador iônico fraco.

A indicação de que a turfa possui maior capacidade de troca aparente pelos metais pesados do que pelo Ca^{2+} foi também verificada por BUNZL *et al.* (1986) em um estudo semelhante. Os autores observaram que os íons H^+ menos ácidos ligados à turfa, que não haviam sido trocados pelo Ca^{2+} durante a etapa de saturação, eram trocados por íons dos metais presentes nas soluções submetidas ao contato com a turfa.

O mesmo comportamento pode ser verificado a partir dos resultados obtidos (Tabelas 21 e 22), onde pode-se observar a competição entre os íons interferentes e os íons metálicos pelos *situs* de complexação da turfa, bem como o deslocamento do equilíbrio de adsorção pelo aumento da concentração dos íons interferentes nas soluções.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

Este trabalho teve como objetivo verificar a potencialidade da utilização de um adsorvedor biológico, como alternativa tecnológica de aplicação de um material abundante e de baixo custo em sistemas de tratamento de águas e efluentes contaminados por metais pesados.

A proposta inicial do trabalho consistia em se estudar comparativamente alguns desses materiais com relação ao seu poder de remoção de metais pesados de águas contaminadas. Dentre os materiais escolhidos estavam a sílica, a alumina, o carvão, as zeólitas e a turfa. No entanto, devido ao grande número de experimentos necessários à determinação dos parâmetros de eficiência do material frente à adsorção dos metais, além do curto período de tempo disponível para a realização do trabalho, optou-se por se trabalhar somente com a turfa.

Inicialmente, foi verificada a necessidade de se caracterizar a turfa estudada, devido ao grande número de espécies de turfa existentes, em decorrência das muitas variáveis envolvidas no seu processo de formação.

Para isso, foi realizado uma série de ensaios de caracterização física e química, onde foi possível se observar que a turfa estudada apresenta-se como um material poroso, “leve”, moderadamente decomposto (H6-H8), de característica hidrofílica quando se encontra úmida na turfeira e hidrofóbica quando seca. Seu elevado teor de matéria orgânica (67%) aliado ao seu pH ácido (3,6) e à sua alta capacidade de troca catiônica ($96 \text{ m.e.} \cdot 100^{-1} \text{ g}^{-1}$ para a turfa *in*

natura e 184 m.e./100g para a turfa tratada), indicaram a presença das substâncias húmicas como principais constituintes da sua porção orgânica.

Como constituintes majoritários da porção inorgânica da turfa, pode-se verificar a presença dos silicatos e aluminosilicatos, através dos elevados teores dos elementos silício (> 4%) e alumínio (> 2%) obtidos da análise espectrográfica, associados aos resultados da análise térmica do material, onde foram observadas reações típicas desses elementos em temperaturas entre 850 e 1.000 °C.

Os resultados dos ensaios de adsorção mostram-se satisfatórios, onde foi observado que a turfa é capaz de adsorver mais de 98% dos metais estudados em solução em uma faixa de pH que vai de 3,5 a 6,5. Além disso pode-se verificar que o fenômeno de adsorção do zinco e do cádmio pela turfa foi bem representado pelas isotermas de Langmuir, em pH 4,5, a 20°C.

Apesar de o estudo de recuperação dos metais adsorvidos pela turfa não ter constituído um dos objetivos deste trabalho, avaliando os baixos valores de porcentagem de retenção dos metais obtidos nas colunas em pH 2, poderia ser apresentada uma alternativa para a eluição desses metais das colunas. A percolação de uma solução ácida, além de remover os metais adsorvidos, poderia ativar os *situs* de complexação da turfa, conforme verificado para o tratamento realizado neste trabalho. O processo seguiria o procedimento convencional utilizado para ativação de resinas de troca iônica. É importante ressaltar que a estrutura da turfa não sofre alterações sob condições severas de acidez.

A maior afinidade da turfa pelo cádmio em relação ao zinco pode ser verificada em todos os estudos de adsorção realizados. A ordem verificada para capacidade de saturação da monocamada da superfície da turfa (0,143 mmol.g⁻¹ para o Zn e 0,171 mmol.g⁻¹ para o Cd) foi demonstrada ser, principalmente, uma função da eletronegatividade do metal.

A forte influência exercida sobre a adsorção dos metais pela turfa, por elementos como o Ca²⁺ e o Al³⁺, pode ser observada pelos resultados obtidos dos ensaios de adsorção na presença de elementos interferentes. Este aspecto pode representar uma restrição com relação à aplicação da turfa em sistemas de tratamento, onde sua utilização deveria ser indicada como um processo de

tratamento final do efluente, após realizados os tratamentos convencionais para a remoção de substâncias interferentes no processo de adsorção dos metais.

Na realidade, deve-se fazer um estudo prévio completo sobre a composição química do efluente a ser tratado pela turfa, bem como o objetivo que se deseja alcançar pela utilização da turfa nos sistemas de tratamento.

De uma maneira geral, os resultados obtidos neste trabalho com relação ao potencial adsorptivo da turfa na adsorção de íons metálicos de soluções aquosas são promissores. Além de ter se apresentado como um eficiente adsorvedor para os metais estudados, conforme apresentado no capítulo 2, a turfa pode funcionar como um excelente meio filtrante na remoção de sólidos em suspensão, odores, matéria orgânica, óleos e nutrientes, podendo ser aplicado de modo genérico para o tratamento de diferentes tipos de efluentes industriais e domésticos. Suas características hidráulicas e permeáveis favorecem o fluxo das soluções através da sua estrutura porosa. Outra vantagem é o investimento reduzido e o baixo custo operacional. Sua simplicidade como leito filtrante não requer força de trabalho especializada.

Devemos levar em consideração também que a turfa, trabalhando como suporte orgânico, além das características adsorptivas e hidrodinâmicas, pode atuar como um biofiltro com atividades microbianas, funcionando como um reator de degradação anaeróbica.

As informações aqui contidas podem contribuir de forma relevante na ampliação das estratégias tecnológicas alternativas de tratamento de águas e efluentes.

CONTRIBUIÇÃO TECNOLÓGICA DO PROJETO

Objetivou-se com esse estudo a utilização da turfa nacional, destinada comercialmente ao uso agrícola, que apresenta exploração comercial fácil e economicamente vantajosa. Sob este aspecto, foi constatada a viabilidade técnica de aproveitamento dessa matéria prima nacional ativada segundo a tecnologia desenvolvida.

Além disso, o projeto de pesquisa desenvolvido, visa suportar a busca de soluções para problemas ambientais que envolvam o interesse tecnológico ambiental alternativo.

A pesquisa sobre adsorção de metais pesados por adsorvedores biológicos tem interesse na área de saneamento e preservação de recursos hídricos.

A utilização do processo de biossorção de metais pesados poderá prestar significativa contribuição para a melhoria das condições de saúde das populações sujeitas à intoxicação pela ingestão dessas substâncias nas águas de consumo.

A manutenção das reservas naturais de água pela utilização de processos adequados de tratamento é considerada de suma importância nos dias de hoje, onde já se observa em alguns países e em algumas regiões do Brasil a escassez cada vez maior de água para consumo humano.

A pesquisa desenvolvida nesse trabalho permitiu a atualização e a consolidação de dados possíveis de serem empregados no projeto piloto de um sistema de biofiltração dimensionado para avaliação da eficiência de remoção de metais pesados e outras substâncias tóxicas de soluções aquosas.

OBJETIVOS FUTUROS

- Realizar o estudo de mercado e a avaliação técnico-econômica preliminar de aplicação de sistemas de biofiltração que utilizam a turfa como adsorvedor;
- Projetar uma planta em escala expandida de remoção de metais pesados de soluções aquosas utilizando a turfa, passo fundamental no desenvolvimento de tecnologia de alto significado ambiental;
- Caracterizar quimicamente as substâncias húmicas extraídas da turfa, segundo métodos apropriados;
- Verificar o poder adsorptivo da turfa para algumas espécies orgânicas, visando a ampliação da aplicação do material em processos de tratamento de esgotos.

ANEXO 1. VISUALIZAÇÃO DA TURFA UTILIZADA.



(A)



(B)



(C)

Figura 18. Visualização da turfa nas formas: *in natura* sem tratamento (A); seca ao ar sem tratamento (B); e úmida tratada (C), para utilização nas colunas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALLEN, S. J.; MURRAY, M.; BROWN, P.; FLYNN, O. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 11, p. 25-39, 1994.
2. ALLOWAY, B. J. Cadmium. In: *Heavy Metals in Soils*. B.J. Alloway. ed. Blackie Academic & Professional, UK, p. 122-151, 1995.
3. ANDRADE, U. *Métodos de determinação de vazão com o emprego de traçadores radioativos*. São Paulo : 1973. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Geociências-USP.
4. AZAB, M. S.; PETERSON, P. J. The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents. *Wat. Sci. Tech.*, v. 21, p. 1705-1706, 1989.
5. BENCHEIKH-LEHOCINE, M. Zinc removal using peat adsorption. *Environ. Tech. Lett.* v. 10, p. 101-108, 1989.
6. BERTHOLF, R.L. Zinc. In: *Handbook on Toxicity of Inorganics Compounds*, ed. Seiler, H.G. & Sigel, H., Marcel Dekker, cap. 71, p. 788-796, 1988.
7. BRADY, N.C. *Natureza e propriedades dos solos*. "The nature and properities of soils", Trad. Antônio B. Neiva Figueiredo. 7. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989.
8. BUELNA, G. La biofiltracion en lecho organico : Una novedosa alternativa para el tratamiento de efluentes industriales y pequeños municipios. II CONGRESO Y EXPOSICION INTERNACIONAL DE LA INDUSTRIA DEL MEDIO AMBIENTE, México, p. 1-11, 1994.
9. BUFFLE, J. A. E. Les Substances Humiques et leurs Interactions avec les Ions Mineraux, *Conference Proceeding de la Commission d'Hydrologie Appliquee de l' A. G. H. T. M.*, l'Universite d'Orsay, p. 3-10, 1977 apud STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry* : genesis, composition, reactions. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1994.
10. BUNZL, K.; SCHMIDT, W.; SANSONI, B. Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by peat. *J. Soil Sci.*, v. 27, p. 32-41, 1976 apud KADLEC, R. H.; KEOLEIAN, G. A. Metal ion exchange on peat. In : FUCHSMAN, C. H. *Peat and water: Aspects of water retention and dewatering in peat*, Bemidji, Minnesota. p. 61-93, 1986.
11. CAIO, F. A.; SOBRINHO, P. A.; BIGALLI, D. Ativação de hulhas, lignitos e turfas brasileiras. Produção e aplicação em operações de saneamento. *Revista Brasileira de Tecnologia*, v. 10, p. 93-107, 1979.

12. CAMARGO, O. A.; MONIZ, A. C.; JORGE, J. A.; VALADARES, J. M. **Métodos de Análise Química, Mineralógica e Física de Solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. Boletim Técnico Inst. Agron. Campinas, SP, nº 106, p. 19-21, 1986.
13. CASSARET, L. J.; DOULL, J. **Toxicology**. Pergamon Press, NY, p. 623-680, 1991.
14. CASTELLAN, G. **Fundamentos da físico-química**. 1.^a ed. Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986.
15. CETESB. Legislação Estadual, controle da poluição ambiental, Estado de São Paulo, 1991.
16. CETESB. Legislação Federal, controle da poluição ambiental. Série Legislação, São Paulo, 1991.
17. CHANEY, R. L.; HUNDERMAN, P. T. Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. **J. Wat. Pollut. Control**. v. 51, n. 1, p. 17-21, 1979.
18. CHEN, X.; GOSSET, T.; THÉVENOT, D. R.; Batch copper ion binding and exchange properties of peat. **Wat. Res.** v. 24, n. 12, p. 1463-1471, 1990.
19. COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res.** v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
20. COUPAL, B.; LALANCETTE, J. M. The treatment of wastewaters with peat moss. **Wat. Res.**, v. 10, p. 1071-1076, 1976.
21. COMPANHIA DE PESQUISA DE RECURSOS MINERAIS. **Avaliação Preliminar das Turfeiras**. Rio de Janeiro, R.J., 1982.
22. D'AVILA, J.S.; FIGUEREDO, A. V. D.; SAMPAIO, N.S. A turfa como condicionador de solos. **Relatório Técnico – Projeto Turfa, Convênio ITPS/UFS**, 1987.
23. D'AVILA, J. S.; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. **Wat. Sci. Tech.** v. 26, n. 9(11), p. 2309-2312, 1992.
24. D'AVILA, J. S.; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R.; ANDRADE, J.; MARQUES, J. New Methodology to obtain a reduction of the heavy metal concentration in waste originated in solid residues, "chorume". **Wat. Sci. Tech.** v. 24, n. 12, p. 159-164, 1991.
25. D'AVILA, J. S.; MATOS, C. M.; ARAÚJO, L. M. P.; LIMA, M. R. P.; Cinética de adsorção de metais pesados pela turfa. **Relatório Técnico – Projeto Turfa, Convênio ITPS/UFS**, 1987.

26. DEPARTAMENTO NACIONAL DA PRODUÇÃO MINERAL. **Principais Depósitos Minerais do Brasil**, v. 1, Recursos Minerais Energéticos, Brasília, 1985.
27. FRATTINI, C. T. A. & KALCKMANN, R. E. Correlação entre alguns métodos de determinação do carbono. Pesquisa agropecuária Brasileira, Brasília, p. 259-261, 1967.
28. FUCHS, W. **Die Chemie der Kohle**, Springer, Berlin, 1931 apud STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry** : genesis, composition, reactions. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1994.
29. FUCHSMAN, C. H. Peat: Industrial Chemistry and Technology. Academic Press, New York, 1980.
30. FUCHSMAN, C. H. Peat: Industrial Chemistry and Technology. Academic Press, New York, 1980 apud KADLEC, R. H.; KEOLEIAN, G. A. Metal ion exchange on peat. In : FUCHSMAN, C. H. **Peat and water: Aspects of water retention and dewatering in peat**. Bemidji, Minnesota, p. 61-93, 1986.
31. GOSSET T.; TRANCART J. L.; THÉVENOT, D. R. Batch Metal Removal by Peat – I. Kinetics and Thermodynamics. **Wat. Res.** v. 20, p. 21-26, 1986.
32. GOULART, E. P. **Matérias Primas : Caracterização Mineralógica**, Curso Internacional de Treinamento em Grupo em Tecnologia Cerâmica, IPT/JICA, Cap. 5b, 1995.
33. GREGG, S. J. **The surface chemistry of solids**, London : Chapman & Hall Ltd, 1951.
34. HASANY, S. M.; QURESHI, M. A. Adsorption studies of cobalt(II) on manganese dioxide from aqueous solutions. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 32, p. 747-752, 1981.
35. HESSE, P.R. **A Text Book of Soil Analysis**, p. 102-103, 1971.
36. HO, Y. S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions onto peat. **Wat. Res.** v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.
37. IAEA-TECDOC-564. **Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory**. Vienna : IAEA, 1990. 251 p.
38. KADLEC, R. H.; KEOLEIAN, G. A. Metal ion exchange on peat. In : FUCHSMAN, C. H. **Peat and water: Aspects of water retention and dewatering in peat**, Bemidji, Minnesota. p. 61-93, 1986.
39. KADLEC, R. H.; RATHBUN, M. A. Copper sorption on peat. In: PROCEEDINGS INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON PEAT UTILIZATION, Bemidji, Minnesota, U.S.A. p. 351-364, 1983 apud COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res.** v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.

40. KIEHL, E. J. Aproveitamento da turfa na agricultura. Caracterização e influências nas propriedades do solo. **Seminário sobre Turfa. Prospecção, Produção e Usos**, CESP, p. 171-182, 1985.
41. KIEKENS, L. Zinc. In: **Heavy Metals in Soils**. B.J. Alloway. ed. Blackie Academic & Professional, UK, p. 284-303, 1995.
42. LEE, C. K.; LOW, K.S. Removal of copper from solution using moss. **Envir. Tech. Lett.**, v. 10, n. 4, p. 395-404, 1989 apud MCKAY, G.; PORTER, J. F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 69, p. 309-320, 1997.
43. LODENIUS, M.; SEPPÄNEN, A.; AUTIO, S. Sorption of mercury in soils with different humus content. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 39, p. 593-600, 1987.
44. LUCAS, R. E.; RIECKE, P. R.; FARNHAM, R. S. Peats for soil improvement and soil mixes. Cooperative Extension Service. Michigan State University apud KIEHL, E. J. Aproveitamento da turfa na agricultura. Caracterização e influências nas propriedades do solo. **Seminário sobre Turfa. Prospecção, Produção e Usos**, CESP, p. 171-182, 1985.
45. MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; COLNAGO, L. A.; SAAB, S. C.; CONCEIÇÃO, M. Estudos espectroscópicos de substâncias húmicas e matéria orgânica em amostras de solos intactas, fracionadas fisicamente e quimicamente. **Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas**, p. 79-86, São Carlos-SP, 1997.
46. MCKAY, G.; PORTER, J. F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v. 69, p. 309-320, 1997.
47. MINISTÉRIO DA SAÚDE, Portaria nº 36 de 19 de janeiro de 1990. Diário Oficial, seção 1, p.1651-1654, terça feira, 23 de jan. 1990.
48. MISHRA, P. S.; SINGH, V. K.; TIWARI, D. Radiotracer technique in adsorption study : part XIV. Efficient removal of mercury from aqueous solutions by hydrous zirconium oxide. **Appl. Radiat. Isot.** v. 47, n. 1, p. 15-21, 1996.
49. MISHRA, P. S.; SINGH, V. K.; TIWARI, D. Radiotracer technique in adsorption study XVI : an efficient removal of cadmium ions by sodium titanate from aqueous solutions. **Appl. Radiat. Isot.** v. 48, n. 4, p. 435-440, 1997.
50. MISHRA, P. S.; SINGH, V. K.; TIWARI, D. Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions : rapid and efficient removal of Hg(II) and Cr(III) ions from aqueous solutions by sodium titanate. **Radiochim. Acta.** v. 81, p. 227-233, 1998.
51. MOORE, W. J. **Físico-química**, v. 2, tradução da 4ª ed. americana, Editora da Universidade de São Paulo, 1976.

52. MORTIMER, R. G. *Physical Chemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., p. 807-810, 1993.
53. MUSIC, S.; RISTIC, M. Adsorption of zinc (II) on hydrous iron oxides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 162, p. 351-362, 1992.
54. NATIONAL RESEARCH COUNCIL, Subcommittee on Zinc, "Zinc", University Park Press, Baltimore, 1979 apud BERTHOLF, R.L. Zinc. In: *Handbook on Toxicity of Inorganics Compounds*, ed. Seiler, H.G. & Sigel, H., Marcel Dekker, cap. 71, p. 788-796, 1988.
55. PEECH, M. *Methods of Soil Analysis. Chemical and Microbiological Properties*. American Society of Agronomy - part 2, 1965.
56. PIRES, M. A. F.; DANTAS, E. S. K.; MUNITA, C. S. Determination of chemical species in drinking water by ion chromatography. *Química & Indústria*, v. 1, p. 36-39, 1994.
57. PIVELI, R. P., Apostila do Curso de Caracterização da Qualidade da Água. EPUSP, 1997.
58. PLANO 2015. *Projeto 4, Oferta de energia elétrica, tecnologias, custos e disponibilidades*. Subprojeto – Fontes Alternativas de energia, solar, eólica, xisto, oceânica, hidrogênio, resíduos orgânicos, turfa e linhito. Eletrobrás, p. 65-77, 1993.
59. POOTS, V. J. P.; MCKAY, G. Flow characteristics and parameters relating to the use of peat and wood as cheap adsorbent materials for wastewater purification. *Proc. R. Soc. A6*, p. 409-440, 1980 apud COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. *Wat. Res.* v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
60. PRESTON, C. M. Characterization and Transformations of Organic Matter and Humic Substances Detected by NMR of ^1H , ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P . *Anais do 2º Encontro Brasileiro sobre Substâncias Húmicas*, p. 26-31, São Carlos-SP, 1997.
61. ROCHA, S. M. R. *Síntese do sesquinitreto de urânio e seu uso como catalisador da reação de termodecomposição da amônia*. São Paulo: 1996. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - USP.
62. SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. *Lehrbuch der bodenkunde*. 14. ed. Stuttgart, Enke.: Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1998.
63. SCIPIONE INTERATIVA. Hiper tabela periódica. *Software*. Editora Scipione Ltda.
64. SMITH, E. F.; MacCARTHY, P.; YU, T.C.; MARK, H.B. Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, v. 49, p. 633-638, 1977.

65. SOUZA, F. D. A. O programa de pesquisa e desenvolvimento do uso de turfa como energético no IPT. SEMINÁRIO SOBRE TURFA : PROSPECÇÃO, PRODUÇÃO E USOS, 4 e 5 de dezembro, 1984, São Paulo. CESP – Companhia Energética de São Paulo, p. 127-154, 1985.
66. STEELINK, C. Elemental Characteristics of Humic Substances In : AIKEN, G.R.; McKNIGHT, D. M.; WERSHAW, R. L.; MCCARTHY, E. **Humic Substances in Soil, Sediment, and Water**, John Wiley, New York, p. 457-476, 1985.
67. STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry** : genesis, composition, reactions. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1994.
68. TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente : exemplos do recôncavo baiano. **Química Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.
69. VALENTIN, F. H. H.; Peat beds for odour control : recent developments and practical details. **Filtn. Sepn.**, v. 23, p. 224-226, 1986 apud COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res.** v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
70. VOGEL, A. **Análise Inorgânica Quantitativa**, 4. ed. R.J.: Guanabara Dois, 1981.
71. VIRARAGHAVAN T.; AYYASWAMI, A. Use of peat in water pollution control : a review. **Can. J. Civ. Engng.** v. 14, p. 230-233, 1986.
72. WAKSMAN, S. A. **Humus**, Williams and Wilkins, Baltimore, 1932 In : STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry** : genesis, composition, reactions. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc. 1994.
73. WOLF, A.; BUNZL, K.; DIERL, F.; SCHMIDT, W. F. The effect of Ca^{2+} ions on the adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by humic substances. **Chemosphere**, v. 5, p. 207-213, 1977 apud KADLEC, R. H.; KEOLEIAN, G. A. Metal ion exchange on peat. In : FUCHSMAN, C. H. **Peat and water: Aspects of water retention and dewatering in peat**, Bemidji, Minnesota. p. 61-93, 1986.
74. WU, C. L.; YANG, M. H. Adsorption studies of Co(II) on ferric oxide particles in aqueous solutions. **Radiochim. Acta.**, v. 33, p. 57-60, 1983.
75. YABE, M.J.S. **Determinação de Metais Pesados em Águas Superficiais por ICP-AES Objetivando Caracterização e Recuperação de Bacias Hidrográficas**. São Paulo: 1995. Tese (Doutoramento) - Instituto de Química-USP.