

MIYUKI ELSA KUNISAWA CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DE TURFA PARA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE EFLUENTE DE UMA EMPRESA
RECICLADORA DE PLÁSTICO**

Sorocaba
2015

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

*ciências
ambientais*

MIYUKI ELSA KUNISAWA CARVALHO

**UTILIZAÇÃO DE TURFA PARA REMOÇÃO DE METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS DE EFLUENTE DE UMA EMPRESA
RECICLADORA DE PLÁSTICO**

Dissertação apresentada como requisito
para a obtenção do título de Mestre em
Ciências Ambientais da Universidade
Estadual Paulista “Júlio de Mesquita
Filho” na Área de Concentração
Diagnóstico, Tratamento e Recuperação
Ambiental

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Tonello
Coorientador: Prof^a. Dr^a. Danielle Goveia

Sorocaba
2015

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO em

ciências
ambientais



Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp - Câmpus de Sorocaba

Carvalho, Miyuki Elsa Kunisawa.

Utilização de turfa para remoção de metais potencialmente tóxicos de uma empresa recicladora de plásticos / Miyuki Elsa Kunisawa Carvalho, 2015.

86 f.: il.

Orientador: Paulo Sergio Tonello.

Coorientador: Danielle Goveia.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba), 2015.

1. Turfa. 2. Adsorção. 3. Metais. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Instituto de Ciência e Tecnologia (Câmpus de Sorocaba). II. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

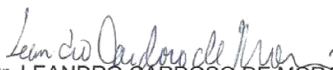
TÍTULO: Utilização de turfa para remoção de metais potencialmente tóxicos de efluente de uma empresa recicladora de plástico.

AUTORA: MIYUKI ELSA KUNISAWA CARVALHO
ORIENTADOR: Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO
CO-ORIENTADORA: Profa. Dra. DANIELLE GOVEIA

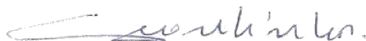
Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciências Ambientais ,
Área: DIAGNÓSTICO, TRATAMENTO E RECUPERAÇÃO AMBIENTAL, pela Comissão
Examinadora:



Prof. Dr. PAULO SERGIO TONELLO
Coordenação de Curso- Engenharia Ambiental- UNESP/Sorocaba



Prof. Dr. LEANDRO CARDOSO DE MORAIS
Coordenação de Curso- Engenharia Ambiental- UNESP/Sorocaba



Prof. Dr. GILSON COUTINHO JUNIOR
Departamento de Engenharia Ambiental- UNIARARAS

Data da realização: 31 de agosto de 2015.

À minha mãe, quem sempre me apoiou durante todo meu caminho.

**Ao meu irmão e à minha Bela, meus companheiros e parceiros que estão
por perto sempre que preciso.**

**A todos meus amigos, que são parte de mim e são a família que Deus
colocou em minha vida.**

**Ao Rogério e amigos, por sempre me guiarem pelo caminho de amor e
luz.**

**Em especial ao meu querido Tonello, quem me permitiu conseguir
realizar esta etapa da minha vida. Minha eterna gratidão pelo
desenvolvimento intelectual e pelo apoio emocional durante essa
jornada.**

AGRADECIMENTOS

À Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” e ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais.

Ao corpo docente Programa de Pós-Graduação em Ciências Ambientais.

A todos os técnicos e funcionários do câmpus, por fazerem fluir todo o trabalho necessário.

Ao Departamento de Química da UFSCar – Câmpus São Carlos; à prof^a dr^a Elidiane Rangel e ao laboratório de Plasmas Tecnológicos; e ao prof. Dr. André Rosa e ao laboratório de Química do Instituto de Ciência e Tecnologia – UNESP Câmpus Sorocaba. Pelas análises realizadas.

À minha co-orientadora Danielle Goveia pela ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior.

RESUMO

A turfa tem sido utilizada como adsorvente natural de metais. Sua aplicação para remoção destes elementos de um efluente de uma empresa recicladora de plástico pode se tornar uma ferramenta alternativa economicamente viável, a fim de serem atendidos os padrões de lançamento de efluentes exigidos pela legislação. O presente trabalho detalha as características de adsorção da turfa em relação aos íons alumínio, cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco através da caracterização físico-química do material de estudo. A turfa utilizada foi coletada no estado de Sergipe. Verificou-se que o material é altamente poroso. As análises de ressonância magnética nuclear e infravermelho confirmaram presença de grupos funcionais esperados para este tipo de material, com presença predominante de grupos alifáticos. Foram realizados ensaios de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio, da isoterma e da cinética de adsorção, tendo como resultado a isoterma de Langmuir e a cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem. A eficiência da turfa na aplicação em efluentes foi estudada em ensaios de batelada e em coluna. O melhor metal adsorvido e com alta velocidade de adsorção foi o Pb. A remoção dos metais se mostrou com maior eficiência para o ensaio em coluna, com eficiência maior que 90% para concentrações de até $6,5 \text{ mg L}^{-1}$, sendo que a percolação das soluções ocorreu utilizando-se a coluna sem troca da turfa.

Palavras-chave: Turfa. Adsorção. Metal. Tóxico. Efluente. Plástico.

ABSTRACT

Peat has been used as a natural adsorbent for metals. Its application for removal of these elements of a plastic recycling company effluent may become an alternative tool economically viable in order to attend the effluent discharge standards required by law. This paper details the peat adsorption characteristics relative to ions: aluminum, cadmium, copper, nickel, lead and zinc through the physicochemical characterization of the study material. The used peat was collected in the state of Sergipe. It was found that the material is highly porous. The analysis of infrared and nuclear magnetic resonance confirmed the presence of functional groups expected for this type of material, with a predominant presence of aliphatic groups. Adsorption experiments were conducted to determine the equilibrium time, the adsorption isotherm and kinetics, resulting in the Langmuir isotherm and the kinetics of adsorption pseudo-second order. The peat efficiency on effluent application was studied in batch and column testing. The best metal adsorbed with high adsorption speed was Pb. Removal of the metals showed be more efficiently for the column test with efficiency higher than 90% at concentrations up to 6.5 mg L^{-1} , and the percolation of the solution occurred using the column without exchange of peat.

Keywords: Peat. Adsorption. Metal. Toxic. Effluent. Plastic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das turfeiras no planeta.....	37
Figura 2: Porcentagem de turfeiras por país.....	37
Figura 3: Relação entre área alagadiça, suo, lamaçal e turfeira	39
Figura 4: Processo de formação de turfeira em lagoa/lago	40
Figura 5: Processo de formação de turfeira em área alagada	40
Figura 6: Processos de sorção: adsorção e absorção	44
Figura 7: Processos de adsorção.....	48
Figura 8: Local de coleta das amostras de turfa, Santo Amaro das Brotas, Sergipe	51
Figura 9: fração de interesse da amostra de turfa.....	52
Figura 10: Esquema de sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial	55
Figura 11: Coluna com turfa acoplada à bomba peristáltica	57
Figura 12: (A) - micrografia 50 μm – magnificação de 500x; (B) - micrografia 10 μm – magnificação de 2.500x; (C) - micrografia 2 μm – magnificação de 9.500x.....	59
Figura 13: Espectrograma de RMN ^{13}C para amostra de turfa.....	61
Figura 14: Espectros na região do infravermelho	63
Figura 15: Difratoograma de raios-X para amostra de turfa.....	63
Figura 16: Porcentagem de adsorção dos metais Al (A), Cd (B), Cu (C), Ni (D), Pb (E), Zn (F) em função do tempo de contato para soluções, com concentrações contendo 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L^{-1} , pH = 4,5, t = 21 °C	65

Figura 17: Curvas cinéticas de pseudo-segunda ordem – (A) Al, (B) Cd, (C) Cu, (D) Ni, (E) Pb, (F) Zn..... 67

Figura 18: Isotermas de adsorção de Langmuir dos metais Al (A), Cd (B), Cu (C), Ni (D), Pb (E), Zn (F) para soluções com concentrações de 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0, 70,0 mg L⁻¹, contendo 0,1 g de adsorvente, pH = 4,5 ± 0,1 e temperatura = 21 °C 70

Figura 19: Porcentagem de adsorção de cada metal estudado em ensaio de competição multielementar na concentrações (A) 0,5 mg L⁻¹, (B) 1,0 mg L⁻¹ e (C) 5,0 mg L⁻¹ 69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Utilização da água em setores do Brasil no ano de 2010	20
Tabela 2: Valores máximos permitidos para consumo humano – regulamentação primária.....	22
Tabela 3: Valores máximos permitidos para consumo humano – regulamentação secundária.....	22
Tabela 4: Valores máximos permitidos para lançamento de contaminantes para qualidade da água doce – classe I.....	23
Tabela 5: Padrões de lançamento de efluentes	25
Tabela 6: Análise elementar da turfa	58
Tabela 7: Valores dos deslocamentos químicos para a turfa e a porcentagem de distribuição presente na amostra.....	61
Tabela 8: Grupos funcionais presentes no espectro de infravermelho para turfa	62
Tabela 9: Concentração de metais na amostra de turfa	64
Tabela 10: Tempo de equilíbrio dos analitos	65
Tabela 11: Porcentagem de adsorção de metais pela turfa em diferentes concentrações.....	66
Tabela 12: Resultados obtidos da cinética de adsorção	67
Tabela 13: Quantidade de turfa qe obtida experimentalmente (equilíbrio) e matematicamente (cinética)	69

Tabela 14: Capacidade máxima de adsorção (q_m), constante de Langmuir (K_L) e coeficiente de correlação (R^2).....	72
Tabela 15: Valores calculados de R_L	72
Tabela 16: Preferência de adsorção dos metais em estudo pela turfa em diferentes concentrações.....	73
Tabela 17: Concentração dos elementos de interesse no efluente puro	76
Tabela 18: Porcentagem de retenção dos metais pela turfa do efluente com <i>spike</i> dos metais de interesse	76
Tabela 19: Porcentagem de retenção de metais do efluente puro e do efluente com <i>spike</i> de metais.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS

Al – alumínio

Cd – cádmio

Cu – cobre

Ni – níquel

Pb – chumbo

Zn – zinco

As – arsênio

Co – cobalto

Cr – cromo

C – carbono

H – hidrogênio

O – oxigênio

N – nitrogênio

S – enxofre

FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*

EPA – *Environmental Protection Agency*

SH – substâncias húmicas

MO – matéria orgânica

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

MEV – microscopia eletrônica de varredura

ICP-OES – espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente

RMN – ressonância magnética nuclear

DRX – difração de raios-X

C_e – concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1})

q_e – quantidade de metal adsorvida (mg g^{-1})

q_m – constante relacionada à capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

K_L – constante de Langmuir relacionada à energia de adsorção sorvente-soluto (L mg^{-1})

K_F – constante de Freundlich (mg g^{-1})

A_t – constante de ligação de equilíbrio isotérmica (L g^{-1})

k_T – constante da isoterma de Temkin

R – constante universal dos gases ($8,134 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T – temperatura a 298 K

B – constante relacionada ao calor de adsorção (J mol^{-1})

k₁ – constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k₂ – constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

h – taxa de adsorção inicial

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1. A ÁGUA	19
3.1.2. LEGISLAÇÃO DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO	22
3.2. EFLUENTES	23
3.2.1. LEGISLAÇÃO SOBRE EFLUENTES	25
3.3. METAIS	26
3.3.1. ALUMÍNIO	27
3.3.2. CÁDMIO	27
3.3.3. CHUMBO	28
3.3.4. COBRE	28
3.3.5. NÍQUEL	29
3.3.6. ZINCO	30
3.4. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES.....	31
3.5. TRATAMENTOS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES.....	32
3.5.1. TRATAMENTO QUÍMICO.....	32
3.5.2. TRATAMENTO FÍSICO.....	33
3.6. TURFA.....	35
3.6.1. TURFA E METAIS.....	41
3.7. ADSORÇÃO.....	44
3.7.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....	47
3.7.1.1. ISOTERMA DE LANGMUIR.....	47

3.7.1.2.	ISOTERMA DE FREUNDLICH	49
3.7.1.3.	ISOTERMA DE TEMKIN.....	49
3.8.	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	50
3.8.1.	CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM.....	50
3.8.2.	CINÉTICA DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM	51
4.	EXPERIMENTAL	51
4.1.	REAGENTES E SOLUÇÕES UTILIZADOS.....	51
4.2.	PREPARO DAS AMOSTRAS DE TURFA.....	51
4.3.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA	53
4.3.1.	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS	53
4.3.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
4.3.3.	ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C (RMN ^{13}C).....	54
4.3.4.	ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR).....	54
4.3.5.	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	54
4.3.6.	DIGESTÃO ÁCIDA	55
4.4.	TEMPO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO	55
4.5.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	56
4.6.	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COMPETIÇÃO MULTIELEMENTAR.....	56
4.7.	ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO	56
4.8.	ENSAIO DE ADSORÇÃO EM COLUNA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO	57
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA	57
5.1.1.	ANÁLISE ELEMENTAR CHNS.....	58
5.1.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	59

5.1.3.	<i>ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C (RMN ^{13}C)</i>	61
5.1.4.	<i>ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)</i>	62
5.1.5.	<i>ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)</i>	63
5.2.	TEMPO DE EQUILÍBRIO E PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO.....	65
5.3.	CINÉTICAS DE ADSORÇÃO	67
5.4.	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	70
5.5.	ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COMPETIÇÃO MULTIELEMENTAR	73
5.6.	ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO	76
5.7.	ENSAIO DE ADSORÇÃO EM COLUNA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO	77
6.	CONCLUSÕES	78
7.	REFERÊNCIAS	79

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente tem sido assunto de grande importância para a comunidade acadêmica e a população em geral, uma vez que tem-se notado a relação e dependência entre a utilização de recursos naturais e manutenção de um estilo de vida o qual precisa-se cada vez mais uma maior quantidade de bens de consumo, comprometendo direta e indiretamente a qualidade ambiental (MEC, 2000).

Desde a Revolução Industrial, fatores como aumento da população e do consumo de matéria-prima e insumos têm impactado negativamente o meio ambiente, sendo este empregado consequentemente como receptor de resíduos e contaminantes. Os recursos naturais têm sido utilizados, desde então, com maior intensidade, a fim de suprir a demanda de alimentos e bens materiais (MEC, 2000).

A água é um recurso natural vital para manutenção da vida humana e de outros seres vivos, mas vem sendo intensamente utilizada desde a época da Revolução Industrial para diversos fins, como agricultura, uso doméstico e industrial, hidrovias, receptor de efluentes, dentre outros (Chiba *et al.*, 2011).

A qualidade e a disponibilidade da água têm sido empregadas como importantes parâmetros para determinação da qualidade de vida, bem como está associada a um estado de desenvolvimento econômico (Chennakrishnan *et al.*, 2008).

A ampla utilização da água tem causado a contaminação e a poluição dos corpos hídricos por diversos compostos químicos potencialmente tóxicos, sendo os principais grupos de contaminantes causadores de poluição: poluentes orgânicos biodegradáveis, poluentes orgânicos recalcitrantes, nutrientes, organismos patogênicos, calor, reatividade e metais potencialmente tóxicos (Braga *et al.*, 2002; Huang *et al.*, 2009).

A industrialização, a urbanização e as atividades agrícolas impactam os corpos hídricos através de emissões diretas e indiretas de esgotos, tanto tratados

quanto não tratados, lixiviação do solo, escoamento e deposição atmosférica, sendo estes fatores os mais significativos e impactantes meios de contaminação de corpos d'água (Holt, 2000).

Os metais podem advir de fontes naturais, como intemperismo das rochas e carreamento de solos, e de fontes antrópicas. Estas podem se dividir em fontes difusas, como deposição sólida e atmosférica e lixiviação do solo, e fontes pontuais, como emissão de efluentes industriais, esgotos domésticos, aterros e rejeitos de mineração (Campos, Bendo e Viel, 2002).

Manter os padrões da água determinados por lei para estes elementos em corpos hídricos é essencial para manter a qualidade da água para o bem-estar e a saúde do ser humano e de outros seres vivos, bem como do meio ambiente.

No Brasil, a precariedade do sistema de saneamento básico influencia diretamente na qualidade das águas. De todos os municípios da federação, 55,19% possuem coleta de esgoto, sendo que, deste número, 51,71% possuem tratamento de esgoto; ou seja, apenas 28,54% de todos os municípios têm seu esgoto tratado adequadamente (IBGE, 2008).

Há diversas técnicas avançadas – físico-químicas, biológicas e térmicas – para remoção de espécies metálicas de efluentes a fim de evitar impactos negativos no meio ambiente. Técnicas físico-químicas incluem adsorção, coagulação, precipitação química, ultrafiltração, entre outras. Dentre esses processos, a adsorção é uma alternativa viável para remoção de metais em efluentes (Yadla, Sridevi e Lakshimi, 2012).

Um material adsorvente é dito como eficiente para esta finalidade quando possui alta capacidade de adsorção e vida longa, possui baixo custo e está disponível em larga escala (Figueiredo, Boaventura e Loureiro, 2000), bem como possibilita a recuperação dos componentes de valor agregado através de dessorção e regeneração do adsorvente (Igwe e Abia, 2006; Abdel-Ghani, Hefny e El-Chagbaby, 2007).

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar as características de adsorção de uma turfa brasileira, para que esta possa ser utilizada como adsorvente de metais (alumínio – Al; cádmio – Cd; cobre – Cu; níquel – Ni; chumbo – Pb; zinco – Zn) de uma empresa recicladora de plásticos, a qual utilizada como matéria-prima tanto plásticos de origem doméstica quanto industrial.

Dentre os objetivos específicos, destacam-se:

Caracterização físico-química e adsortiva da turfa em estudo, com determinação dos modelos matemáticos mais apropriados de isotermas e cinéticas de adsorção;

Ensaio de adsorção de metais pela turfa de um efluente da empresa recicladora de plástico, através de ensaios em coluna e em batelada.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. A ÁGUA

A água é um recurso natural infinito que se encontra em constante circulação no planeta. Porém, sua disponibilidade é limitada, pois apenas 2,5% do volume total é água doce, sendo que 68,9% encontra-se nas geleiras, calotas polares ou regiões montanhosas, 29,9% em águas subterrâneas, 0,9% como umidade do solo e apenas 0,3% em rios e lagos (MMA, 2015).

De acordo com a Organização das Nações Unidas para a Alimentação e para a Agricultura (FAO – *Food and Agriculture Organization of the United Nations*) (2015), a média global da utilização da água se distribui da seguinte maneira: 70% na agricultura, 19% na indústria e 11% nos municípios.

O Brasil é um país privilegiado no que diz respeito à disponibilidade de recursos hídricos, pois detém 13,7% de toda água doce disponível no mundo. Porém, da mesma maneira que no globo terrestre a água não está distribuída igualmente, o mesmo ocorre no país. Mais de 70% da água doce nacional encontra-se na bacia amazônica, sendo que a população representa aproximadamente 7% do total nacional. Já a região sudeste, por exemplo, com mais de 40% da população total, tem disponível apenas 6% de água (MMA, 2015).

A água pode ser utilizada de diversas maneiras: doméstica, industrial, agrícola, saneamento básico, navegação, pesca e lazer. De acordo com a FAO, o consumo de água no Brasil, em 2010, dividiu-se entre os seguintes setores (Tabela 1):

Tabela 1: Utilização da água em setores do Brasil no ano de 2010

Setor	Volume retirado (milhões de m³/ano)
Irrigação + pecuária	44.900
Municípios	17.210
Indústrias	12.720

Fonte: FAO, 2015.

Para o uso doméstico, a água deve atender a um padrão de potabilidade, cumprindo características físico-químicas, biológicas e radioativas. Em uma estação de tratamento de água, esta passa basicamente pelos processos de coagulação, a fim de decantar partículas em suspensão; decantação, para retirar grande parte das impurezas; filtração, para retirada de impurezas restantes; desinfecção, para retirada de bactérias e organismos patogênicos; e fluoretação, para prevenção da cárie dentária (MMA, 2015).

No Brasil, as indústrias correspondem a 22% do consumo total de água. Esta é usada desde as etapas de produção de um bem material até mesmo à lavagem de materiais, equipamentos e instalações. O efluente gerado pela indústria contém diversos tipos de substâncias, como materiais em decomposição

e metais potencialmente tóxicos. Estima-se que entre 300 mil e 500 mil toneladas de resíduos da indústria sejam lançadas por ano em corpos hídricos (MMA, 2015). Os principais ramos da indústria que mais consomem água são: metal-mecânica, papel e celulose, química e alimentos (MEC, 2000).

Como a precipitação nem sempre é suficiente para irrigar plantações, a agricultura acaba por utilizar mais de dois terços de todo volume de água doce disponível do planeta. A água nem sempre é bem gerenciada, gerando desperdício, e, além disto, os defensivos agrícolas (pesticidas, herbicidas) e os fertilizantes podem eutrofizar, contaminar e poluir rios, lagos, lençóis freáticos e aquíferos, uma vez que podem ser carregados pela chuva e através da erosão (MMA, 2015).

Para que um curso d'água seja utilizável para navegação, é necessário que ele apresente vazão suficiente para passagem de embarcações, levando sempre em consideração o regime fluvial, variável ao longo do ano. É necessário conservar a cobertura vegetal das bacias hidrográficas, uma vez que elas influenciam no regime de chuvas, impactando o funcionamento das hidrovias (MMA, 2015).

A pesca está intrinsicamente relacionada à qualidade da água. O lançamento de efluentes domésticos, agrícolas e industriais pode contaminar e poluir a água, causando prejuízo à indústria da pesca e de populações ribeirinhas, uma vez que estes contaminantes podem bioacumular e biomagnificar na cadeia trófica (MMA, 2015).

Os recursos hídricos conseguem se autodepurar, ou seja, por meio de processos naturais físico-químicos e biológicos conseguem assimilar os contaminantes que são lançados neles através dos efluentes. Entretanto, nem todas as substâncias são autodepurativas, podendo contaminar o corpo hídrico. Tratar esgotos e efluentes é de fundamental importância para que a qualidade da água seja mantida dentro dos padrões estabelecidos, de acordo com a finalidade de seu uso posterior (Setti *et al.*, 2001).

3.1.2. LEGISLAÇÃO DA ÁGUA PARA CONSUMO HUMANO

A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos da América (*EPA – Environmental Protection Agency*) estabelece uma regulamentação primária em seu território para consumo de água (*National Primary Drinking Water Regulations*), que determina limites de contaminantes para os sistemas públicos de abastecimento (Tabela 2):

Tabela 2: Valores máximos permitidos para consumo humano – regulamentação primária

Contaminante	Valor máximo permitido para
	consumo humano (mg L ⁻¹)
Arsênio	0,010
Cádmio	0,005
Chumbo	0,015
Cobre	1,3
Cromo	0,1
Mercúrio	0,002
Selênio	0,05

Fonte: EPA (2015)

Há também a regulamentação secundária para contaminantes que possam causar efeitos cosméticos, como amarelamento de pele e dentes, e efeitos estéticos, como gosto, odor ou cor. Esses padrões são estabelecidos, mas não é necessária a implementação deles (Tabela 3).

Tabela 3: Valores máximos permitidos para consumo humano – regulamentação secundária

Contaminante	Valor máximo permitido
	para consumo (mg L ⁻¹)
Alumínio	0,05 a 0,20
Ferro	0,3
Níquel	0,10
Prata	0,10
Zinco	5,00

Fonte: EPA (2015)

No Brasil, as águas doces que podem ser destinadas ao consumo humano possuem valores e padrões para lançamento de contaminantes. Eles são determinados pela Resolução CONAMA nº357/2004. Os valores para a qualidade da água doce – classe I encontram-se na Tabela 4 a seguir. A maior parte dos valores dos contaminantes, pela legislação brasileira, encontra-se dentro dos valores estimados pela EPA, à exceção do cádmio, cobre e níquel.

Tabela 4: Valores máximos permitidos para lançamento de contaminantes para qualidade da água doce – classe I

Contaminante	Valor máximo permitido (mg L⁻¹)
Alumínio dissolvido	0,1
Arsênio total	0,01
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo total	0,05
Ferro dissolvido	0,3
Níquel total	2,0
Mercúrio total	0,0002
Prata total	0,01
Selênio total	0,01
Zinco total	5,0

Fonte: Resolução CONAMA nº357/2004

3.2. EFLUENTES

De acordo com a Resolução CONAMA nº 430/2011, efluente é o despejo líquido proveniente de diversas atividades ou processos.

Há décadas, a produção de bens de consumo tem gerado resíduos sólidos e efluentes líquidos e gasosos como consequência dos processos de produção. Estas atividades podem impactar negativamente o meio ambiente, uma vez que o transporte e a disposição de matérias primas e insumos podem ser inadequados,

bem como os processos de produção podem ser ineficientes, implicando na geração de tais resíduos (Freire *et al.*, 2000).

Diversas indústrias utilizam grandes volumes de água em suas atividades, com alta possibilidade de contaminar ou poluir corpos d'água, principalmente por não haver um sistema de tratamento que comporte este grande volume de efluente líquido produzido (Freire *et al.*, 2000; Pera-Titus *et al.*, 2004). A poluição de corpos hídricos por metais pode ocorrer por diversas fontes, mas se dá principalmente através de efluentes industriais (Silva, 2000).

A quantidade de água necessária em uma indústria depende do tipo de produto que a mesma produz, seus processos de produção, condições climáticas da região, disponibilidade da água, práticas operacionais, longevidade dos equipamentos e máquinas. O tipo de atividade da indústria irá determinar a qualidade da água da mesma, definidos em função das características biológicas, físicas e químicas (Mierzwa, 2002).

Os poluentes que aportam nos corpos hídricos são: microrganismos patogênicos, substâncias radioativas, fósforo, nitrogênio, compostos orgânicos, metais, entre outros. Dentre eles, os metais potencialmente tóxicos são de grande preocupação para a população e os órgãos governamentais, uma vez que podem afetar a saúde da população e do meio ambiente, mesmo quando encontrados em baixas concentrações (Puttaiah e Kiran, 2008).

As fontes mais comuns de efluentes industriais contendo estas espécies metálicas podem ser: refinamento de petróleo, indústria têxtil, mineradoras, pintura, curtume, manufatura de baterias, galvanização, fusão de metais, o chamado “lixo tecnológico” – celulares, pilhas e baterias, eletroeletrônicos (Fu e Wang, 2008).

Os efluentes industriais possuem composição diversificada, pois variam de acordo com vários fatores, tais como processo operacional adotado na indústria, matérias-primas utilizadas, processos de gerenciamento de produção, tipos de tratamento adotados para os efluentes, resíduos e emissões (Rubinger, 2009).

Em uma empresa recicladora de plásticos, é necessária a lavagem da embalagem dos mesmos a fim de reutilizá-los como matéria-prima. Assim, os resíduos e componentes químicos presentes nos invólucros incorporam-se no efluente. Na análise dos parâmetros físico-químicos desta água residual, é possível determinar parâmetros como sólidos totais, dissolvidos, suspensos e sedimentáveis; carbono orgânico dissolvido; turbidez; pH; óleo e graxas; coliformes; e metais, dentre outros (Santos *et al.*, 2005). É possível encontrar os seguintes elementos químicos em um efluente de lavagem de uma empresa recicladora de plástico: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, mercúrio, níquel, prata, selênio e zinco (Orsi, 2014).

3.2.1. LEGISLAÇÃO SOBRE EFLUENTES

No Brasil, a Resolução CONAMA nº410/2011 determina as condições e os padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos, com determinados parâmetros apresentados na Tabela 5:

Tabela 5: Padrões de lançamento de efluentes	
Contaminante	Valor máximo permitido (mg L ⁻¹)
Arsênio total	0,5
Cádmio total	0,2
Chumbo total	0,5
Cobre dissolvido	1,0
Cromo hexavalente	0,1
Cromo trivalente	1,0
Ferro dissolvido	15,0
Mercúrio total	0,01
Níquel total	2,0
Prata total	0,1
Selênio total	0,3
Zinco total	5,0

Fonte: Resolução CONAMA nº 410/2011

3.3. METAIS

Os metais podem ser essenciais, não essenciais ou tóxicos. Os metais essenciais são necessários para a manutenção da vida de qualquer ser vivo. Os metais não essenciais são benéficos à saúde em determinadas concentrações. Já os metais tóxicos trazem malefícios à saúde ou ao meio ambiente independentemente da quantidade. Os metais tóxicos, ainda que em concentrações reduzidas, quando aportam em corpos hídricos bioacumulam-se e biomagnificam-se na cadeia alimentar, uma vez que não fazem parte do ciclo dos organismos vivos (Lewinsky, 2007; Aguiar, Novaes e Guarino, 2002).

Os metais representam um grupo especial de contaminantes, uma vez que são estáveis e persistentes no meio ambiente por não poderem ser degradados ou destruídos (Silva, 2013).

Devido à concentração, à forma que se encontram no meio ambiente e às características físico-químicas da água, os metais podem afetar os seres vivos aquáticos, afetando as funções dos organismos e plantas e até causando morte, além de poderem bioacumular-se e biomagnificar-se na cadeia trófica (Soylak e Erdogan, 2006).

No meio aquático, as fontes naturais para os metais são intemperismo sobre rochas e solos; e as fontes antrópicas são efluentes domésticos e industriais, mineração, aplicação de herbicidas e pesticidas na agricultura, precipitação de poluentes atmosféricos, combustão de carvão e óleo e emissões veiculares (Kawamoto e Pereira, 2008).

Determinadas espécies metálicas são substâncias altamente tóxicas, e a maior parte delas não pode ser tratada em sistemas convencionais para efluentes. Assim, seu descarte na rede de esgoto não deve ser lançado juntamente ao esgoto doméstico (Aguiar, Novaes e Guarino, 2002).

De acordo com a Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (Cetesb, 2015), os metais do presente estudo possuem as seguintes características:

3.3.1. ALUMÍNIO

O alumínio é utilizado no tratamento da água, na indústria farmacêutica, como aditivo alimentar, na fabricação de latas e telhas, papel alumínio, dentre outros. No meio ambiente, a suspensão de poeiras e solos, bem como a combustão do carvão, são fontes de material particulado para a atmosfera. No compartimento aquático, encontra-se sob variadas formas, dependendo de parâmetros como pH, temperatura e ligantes, como fluoretos, sulfatos, matéria orgânica etc. Em períodos chuvosos, há aumento da concentração de alumínio na água.

O principal meio de exposição do ser humano ao alumínio é através da ingestão de alimentos e água, não apresentando, entretanto, toxicidade aguda por via oral. O alumínio não é determinado como possível fonte carcinogênica.

3.3.2. CÁDMIO

O cádmio é utilizado como anticorrosivo em aço galvanizado, pigmentos em plásticos, manufatura de pilhas e baterias recarregáveis, componentes eletrônicos e reatores nucleares. As fontes naturais são atividade vulcânica, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e incêndios florestais. As fontes antropogênicas são mineração, produção, consumos e disposição de produtos que contêm cádmio, emissões de indústrias de ferro e aço, combustíveis fósseis, cimento e fertilizantes fosfatados. Na atmosfera, o cádmio ocorre na forma de material particulado suspenso. Ele pode se volatilizar e ser emitido em forma de vapor, através de indústrias de ferro e aço. Algumas formas de cádmio são solúveis e apresentam alta mobilidade na água, e esta pode ser contaminada pelo metal quando este é uma impureza no zinco em tubulações galvanizadas, soldas e acessórios metálicos. O cádmio pode ser biomagnificado na cadeia alimentar através da adsorção pela argila ou por material orgânico, sendo bioacumulado em plantas aquáticas, peixes e mamíferos, crustáceos e moluscos.

O ser humano pode ser afetado por este metal através da alimentação e do uso de cigarro. Geralmente produtos vegetais possuem teores mais elevados de cádmio do que produtos de origem animal. A ingestão de alimentos ou bebidas as quais contêm este metal pode causar náuseas, vômitos, diarreias, dores abdominais, problemas pneumológicos como edema pulmonar, pneumonite química e traqueobronquite.

3.3.3. CHUMBO

O chumbo é um metal cinza-azulado. É utilizado em indústrias químicas e de construção, material de revestimento em indústria automotiva, revestimento de cabos, placas de baterias elétricas e acumulados, vitrificados, esmaltes, vidros, componentes para borracha, base de tintas e pigmentos.

As fontes antropogênicas de chumbo no meio ambiente são a emissão de fundições e fábricas de baterias. Na atmosfera, depositam-se rapidamente por via seca e úmida, mas podem ser carreadas a longas distâncias quando se encontram mais finas. Os corpos hídricos são contaminados por este metal por efluentes industriais, principalmente da indústria siderúrgica. O chumbo pode ser encontrado na água através da dissolução em tubulações, soldas e acessórios.

O ser humano pode entrar em contato com o chumbo através de inalação e via oral, através de alimentos, sujeiras e poeiras que contenham o metal. As consequências da exposição são fraqueza, irritabilidade, náusea, dor abdominal com constipação, anemia. Estudos têm relacionado exposição ao chumbo com diminuição cognitiva, agressão e delinquência.

3.3.4. COBRE

O cobre é um metal maleável. É utilizado na fabricação de moedas, fios elétricos, tubulações e encanamentos de água quente, produção de ligas e

chapas metálicas, na agricultura, tratamento de água para controle de algas, preservação de madeira, couro, tecido e aditivo alimentar.

No meio ambiente, encontra-se na atmosfera através de erupções vulcânicas e dispersão pelo vento. As fontes antropogênicas são mineração, fundição, queima de carvão, incineração de resíduos municipais. Pode ser encontrado em plantas, alimentos, bebidas e animais como ostras e mexilhões. Dependendo do tamanho da partícula, sofre deposição seca ou arraste pela água da chuva.

O contato humano a este metal se dá através de inalação, ingestão de alimentos ou bebidas ou contato dérmico. A ingestão pode causar vômito, dor abdominal, diarreia, letargia, danos nos rins e no fígado e até mesmo morte. A inalação pode causar irritação no nariz, olhos e bocas, dores de cabeça. Náusea, vertigem e diarreia.

3.3.5. NÍQUEL

O níquel é um metal prateado com brilho levemente amarelado, de característica física dura, maleável e dúctil. Sua utilização se dá na fabricação de aço inoxidável, na galvanoplastia do cromo, catalisador em algumas reações de hidrogenação, produção de ligas, baterias alcalinas, moedas, pigmentos.

No meio ambiente, pode-se encontrar o níquel no solo, na água e no ar em concentrações traço, circulando em todos estes compartimentos ambientais através de processos físicos e químicos e biologicamente por organismos vivos. O tamanho da partícula de níquel influencia em seu transporte e distribuição. Partículas finas podem ser carreadas a longas distâncias, enquanto que partículas maiores permanecem mais próximas à fonte de emissão. Nos corpos hídricos, o níquel é depositado através da erosão de solos e rochas, lixo municipal, efluentes industriais, partículas precipitadas com material orgânico. Nos solos, é depositado através de complexação, precipitação e agregado à biota.

O contato do ser humano ao níquel se dá através de inalação de ar, ingestão de água e alimentos ou exposição direta sobre a pele. A exposição ao níquel pode causar dermatite, como por exemplo, ao usar bijuterias que contêm níquel em sua composição, bem como o uso de tabaco. A inalação de níquel se dá na forma de poeira de compostos insolúveis, aerossóis e vapores, sendo que as atividades que mais acarretam nessa exposição são mineração, moagem e fundição de minérios. A exposição pode acarretar em dor de estômago, alterações sanguíneas e renais, bronquite crônica, diminuição da função pulmonar e câncer nos pulmões e seios nasais.

3.3.6. ZINCO

O zinco é um metal brilhante. Pode ser utilizado na indústria automobilística, construção civil, de eletrodomésticos, galvanização de produtos de ferro e aço, indústria cerâmica, borracha e tintas, indústria têxtil, enriquecimento de solos pobres em zinco, preservação de madeiras, pilhas secas, tintas, indústria farmacêutica.

A principal fonte natural deste metal é através da erosão. As fontes antropogênicas são mineração, produção de zinco, ferro e aço, combustão de carvão e outros combustíveis, incineração de resíduos, uso de fertilizantes e agrotóxicos que contenham zinco. O transporte e a deposição do zinco pela atmosfera dependem do tamanho das partículas. O teor de zinco em água que passa por tubulações pode ser alto devido à dissolução do metal nos canos.

A principal maneira de exposição do ser humano ao zinco é através da inalação e via oral. Alimentos ricos em proteínas contêm altas concentrações deste metal. A inalação de grandes quantidades em forma de poeira ou fumo pode causar desconforto pulmonar, febre, calafrios, problemas gastrointestinais, náuseas, vômitos, anemia e problemas no pâncreas.

3.4. TRATAMENTOS CONVENCIONAIS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Remover contaminantes ou poluentes de um efluente é o objetivo do tratamento do mesmo. Porém, devido ao fato de cada efluente possuir características únicas, cada caso demanda um determinado tratamento, não havendo uma metodologia específica. Assim, é necessário utilizar processos físicos, químicos, biológicos ou uma combinação entre eles (Jerônimo, 2010).

O desenvolvimento tecnológico permite que qualquer efluente seja tratado de acordo com as legislações ambientais. Porém, não há regras definidas para cada efluente, justamente por serem diversificados, ainda que o tipo de indústria emissora seja de um mesmo ramo (Mierzwa, 2002).

Para o tratamento de efluentes, há processos simples, como remoção de sólidos suspensos, e outros mais avançados, como a utilização de materiais adsorventes. A escolha da técnica dependerá das características qualitativas e quantitativas do efluente, bem como a utilização final do mesmo (Florido, 2011).

Em geral, os contaminantes dividem-se em sais inorgânicos dissolvidos, gases dissolvidos, compostos orgânicos dissolvidos, partículas em suspensão, microrganismos, óleos e graxas. Na maior parte dos casos, são necessárias duas ou mais técnicas de tratamento. A seguir são listadas e descritas as técnicas mais utilizadas para o tratamento de efluentes (Mierzwa e Hespanhol, 2005):

Neutralização: ajuste do pH conforme padrão estabelecido em normas, a fim de reduzir ou eliminar o potencial de corrosão e reatividade do efluente.

Filtração e centrifugação: separação de sólidos através de uma barreira permeável e dos componentes de uma mistura através da força centrífuga criada pela rotação em alta velocidade em um recipiente.

Precipitação química: mudança da solubilidade de uma substância dissolvida no efluente ou mesmo torna-la insolúvel

Coagulação, floculação e sedimentação ou flotação: separação dos sólidos em suspensão através da neutralização das cargas elétricas das partículas

em suspensão (coagulação). Agregação em flocos maiores e mais pesados após a coagulação (floculação) para remoção através da sedimentação.

Oxidação ou redução química: diminuição da toxicidade de um efluente.

Tratamento biológico: degradação de compostos orgânicos através de uma cultura de microrganismos que se adapte ao efluente.

Adsorção em carvão ativado: qualquer material tratado para ter habilidade de alta taxa de adsorção.

Separação por membranas: utilização de membranas sintéticas, porosas ou semipermeáveis, a fim de separar moléculas, compostos iônicos dissolvidos e partículas sólidas de pequenos tamanhos.

Troca iônica: remoção de substâncias dissolvidas no efluente, através da transferência delas para uma fase móvel insolúvel.

Separação térmica: utilização dos processos de evaporação e destilação para separar os contaminantes do efluente.

Stripping ou extração: utilização de ar ou vapor, a fim de transferir os contaminantes voláteis de uma fase líquida para uma fase gasosa.

3.5. TRATAMENTOS ALTERNATIVOS PARA REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

3.5.1. TRATAMENTO QUÍMICO

Um gel de sílica quimicamente modificado com mercapto-propil foi utilizado para retenção de mercúrio, chumbo e cádmio de um efluente de uma indústria alimentícia. A eficiência de remoção foi de 23,64% para mercúrio, 15,14% para chumbo e 26,33% para cádmio (Najafia, Rostamianb e Rafatib, 2011).

Akbal e Camcı (2010) conduziram estudo para verificar a remoção de cobre, cromo e níquel de um efluente de uma indústria de galvanização, através de eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio com configurações monopolares. A concentração inicial das espécies metálicas foram 45 mg L^{-1} de Cu, $44,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cr e 394 mg L^{-1} de Ni. Os resultados demonstraram remoção de 100% dos três metais.

Han *et al.* (2009) estudaram um composto de zeólita coberto por óxido de ferro para remoção de cobre em coluna de leito fixo. Foram utilizadas soluções com concentrações de 40, 60 e 80 mg L⁻¹. O mineral demonstrou remoção maior que 90% para os três metais.

Kolodyńska (2009) investigou parâmetros de sorção para cobre, cobalto, níquel e ferro para efluentes industriais, através do ácido iminodiacético, em ensaios em colunas e em batelada. As maiores porcentagens de adsorção para os metais foram 98% para Cu, 82% para Fe, 67% para Ni e 55% para Co.

Ensaio em batelada dos metais chumbo, zinco e cobre de um efluente industrial foi conduzido sob diferentes condições, com utilização de peróxido de hidrogênio como adsorvente. Os valores iniciais analisados foram: Pb 57,63 mg L⁻¹, Zn 18,9 mg L⁻¹ e Cu 13,9 mg L⁻¹. A melhor remoção foi com pH a 7,6, temperatura de 30°C, peróxido de hidrogênio 1,5% e 60 minutos de tempo de retenção. A redução das concentrações foram de 83,5, 85,5 e 82,23% para Pb, Zn e Cu, respectivamente (Badmus, Audu e Anyata, 2007).

3.5.2. TRATAMENTO FÍSICO

Coluna de vidro contendo biomassa de *Spirogyra neglecta* foi utilizada para verificar o potencial de remoção de Cd, Co, Pb, Cr, Ni e Zn de efluentes de indústria de papel, carpete e galvanoplastia. A remoção foi maior que 90% para todos metais, exceto Cr, no efluente da indústria de papel que continha pH neutro. Na indústria de galvanoplastia, a remoção também foi maior que 90% para todos os metais, exceto Cr, mas o pH encontrava-se ácido. Na indústria de carpete, a remoção foi maior que 90%, em pH baixo, para Cu, Cd e Zn. O cromo teve remoção maior que 90% no momento em que seu pH foi reduzido para 2,2 (Singh, Kumar e Gaur, 2012).

Ibrahim (2011) verificou a eficiência de remoção e recuperação de metais potencialmente tóxicos de soluções aquosas através de biossorção com uso de biomassa de algas marinhas. Quatro diferentes tipos de algas marinhas

vermelhas foram utilizados no experimento em batelada. Os metais cobalto, cádmio, cromo e chumbo foram analisados de um efluente de uma indústria química, com concentrações iniciais de 1, 34, 1,21, 0,72 e 0,68 mg L⁻¹, respectivamente. As porcentagens de retenção mais altas foram de 95,3% para Co, 94,7% para Cd, 93% para Cr e 93,8% para Pb.

A biomassa livre e imobilizada da bactéria *Aeromonas hydrofila* foi utilizada para estudo da capacidade de remoção de Pb de uma solução aquosa. Foi utilizada solução de chumbo de 1000 mg L⁻¹ em ensaios com coluna de leito fixo. A capacidade máxima de adsorção foi de 163,9 mg g⁻¹ para biomassa livre e 138,88 mg g⁻¹ para biomassa imobilizada. A maior porcentagem de adsorção para a coluna foi de 85,38% (Hasan, Srivastava e Talata, 2010).

Benazir *et al.* (2010) estudaram a biorremediação de cromo de um efluente de uma indústria de curtume através da utilização de três espécies de bactérias: *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Saccharomyces cerevisiae*. As biomassas foram utilizadas individualmente, imobilizadas e em consórcio entre elas. A concentração inicial de cromo verificada foi de 570 mg L⁻¹. Para as células individuais, a maior porcentagem de remoção foi de 99,6% (*Bacillus subtilis* e *Pseudomonas aeruginosa*). Para as células imobilizadas, a maior remoção foi 100% (*Saccharomyces cerevisiae*). Para os consórcios, a maior porcentagem foi de 99,3% (*Saccharomyces cerevisiae* e *Pseudomonas aeruginosa*).

Yeh, Chou e Pan (2009) conduziram estudo para remoção de cobre e zinco, contidos em efluente de casa de confinamento de suínos, através de duas espécies de macrófitas. Foram construídas três *wetlands*, uma contendo cana, outra contendo junco e outra sem planta alguma, todas contendo cascalho e areia grossa em seu interior. A concentração média utilizada para cobre foi de 11,6 µg L⁻¹ para junco e 31,6 µg L⁻¹ para cana. A eficiência de remoção do cobre e do zinco foram, respectivamente, 80% e 91% sem planta, 83% e 92% para junco e cana.

Um estudo feito por Kaiser, Saleemi e Umar (2009), utilizando folhas de *Ficus religiosa*, em coluna e batelada, verificou a eficiência de sorção de chumbo através desta planta. A concentração utilizada para os ensaios, tanto em coluna

quanto em batelada, foi de 100 mg L^{-1} , com massa constante de biossorvente de 0,5 g. A capacidade máxima de sorção para o chumbo foi de $37,45 \text{ mg g}^{-1}$, com $\text{pH} = 4$.

Cinco diferentes biomassas de colônia de fungos foram testadas para remoção de cromo de efluente de uma indústria de curtume. As concentrações utilizadas para o teste variaram entre 0,31 e $0,56 \text{ mg L}^{-1}$ com pH inicial variando entre 7,8 a 8,2. A solução de 150 mL continha 1,5 g de biomassa. A porcentagem de remoção do metal, depois de 24 h de incubação, variou entre 16,87% e 37,61% (Prigione *et al.*, 2009).

Hasan e Srivastava (2009) estudaram a capacidade de sorção por biomassa imobilizada e em batelada de cobre por uma espécie de bactéria *Arthrobacter*. Concentrações de 50 e 250 mg L^{-1} foram utilizadas, com variação de pH entre 2,5 e 7,0. Nos ensaios em batelada, conforme o pH variou, a capacidade de adsorção variou entre 7,9 e $42,12 \text{ mg L}^{-1}$ para a concentração de 50 mg L^{-1} , e 36,2 a $146,35 \text{ mg L}^{-1}$ para concentração de 250 mg L^{-1} . Para a biomassa imobilizada, a sorção variou de 4,0 a $39,5 \text{ mg L}^{-1}$ para concentração de 50 mg L^{-1} , e 21,0 a 126 mg L^{-1} para concentração de 250 mg L^{-1} .

3.6. TURFA

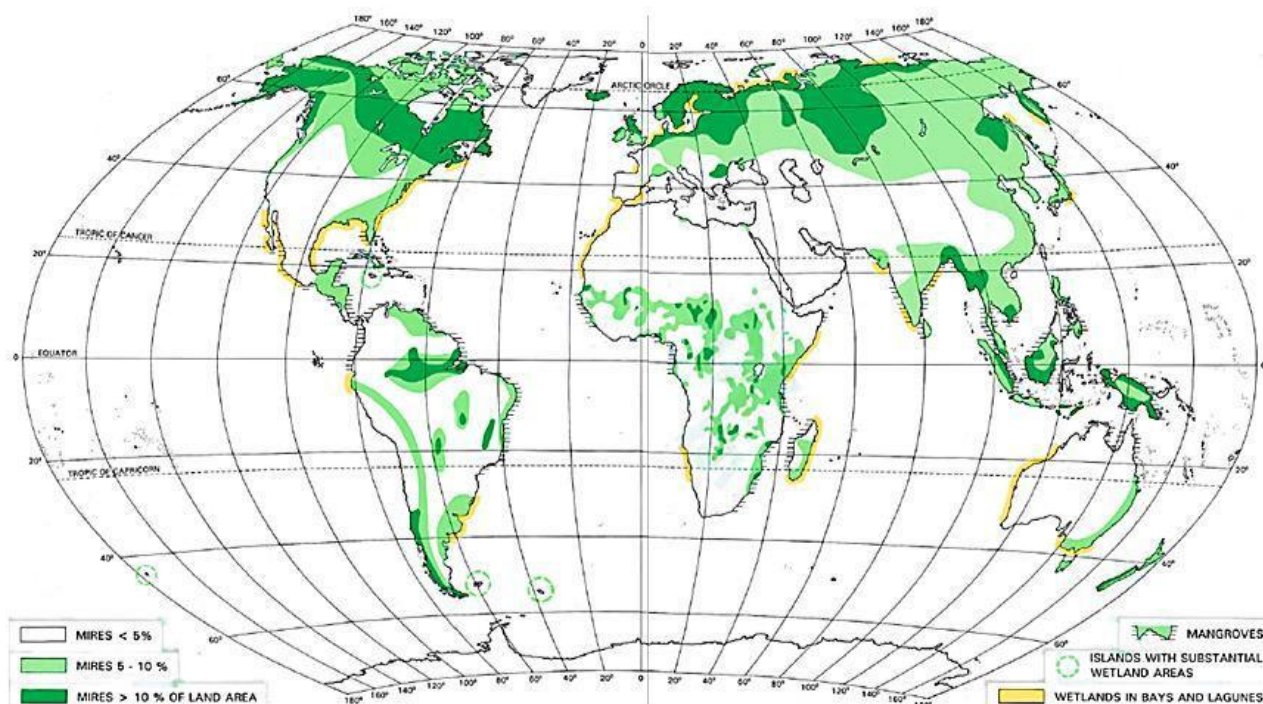
A turfa é uma substância fóssil, mineral e orgânica. Ela é encontrada em locais alagados como várzeas de rios, regiões lacustres e planícies costeiras, e é formada a partir da decomposição lenta química e biológica de restos vegetais. Estes, por estarem preservados na água, são oxidados por bactérias e fungos anaeróbios, formando a turfa, sendo que este ambiente aquático promove a retenção do carbono. Este processo, que dura cerca de 10.000 anos para ficar completo, normalmente ocorre nas primeiras camadas da terra, onde se pode encontrar turfa entre 2 m e 5 m de profundidade. Estima-se serem necessários entre 100 e 500 anos para que uma camada de 30 centímetros seja produzida. A composição da turfa depende de fatores, como acidez da água, oxigenação, tipo de vegetação, clima do local, grau de metamorfose, condições ambientais sob as

quais foi coletada. A habilidade de decomposição da turfa varia com o microrganismo, a parte da planta e as substâncias, o que significa que cada constituinte é mais ou menos propenso a se transformar na própria turfa (Abreu, 1973; Fuchsman, 1980; McKay, 1996; Brown, Gill e Allen, 2000; Joosten; Clarke, 2002).

Cerca de 80% a 90% da turfa é composta por água, 1% a 3% de nitrogênio, 1,5% a 3% de cinzas, além de ela conter poder calorífico de 2.500 a 4.000 kcal kg⁻¹. Seus principais constituintes são lignina, celulose e substância húmicas (SH – huminas, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos). A lignina e a celulose são os principais constituintes, sendo que a porcentagem de SH varia conforme o grau de decomposição, pois elas não existem naturalmente nas plantas e são subprodutos da decomposição da matéria orgânica (MO). O pH da turfa geralmente é baixo devido ao suco celular das plantas que a originou, cuja reação é ácida. (Franchi, Sígolo e Lima, 2003).

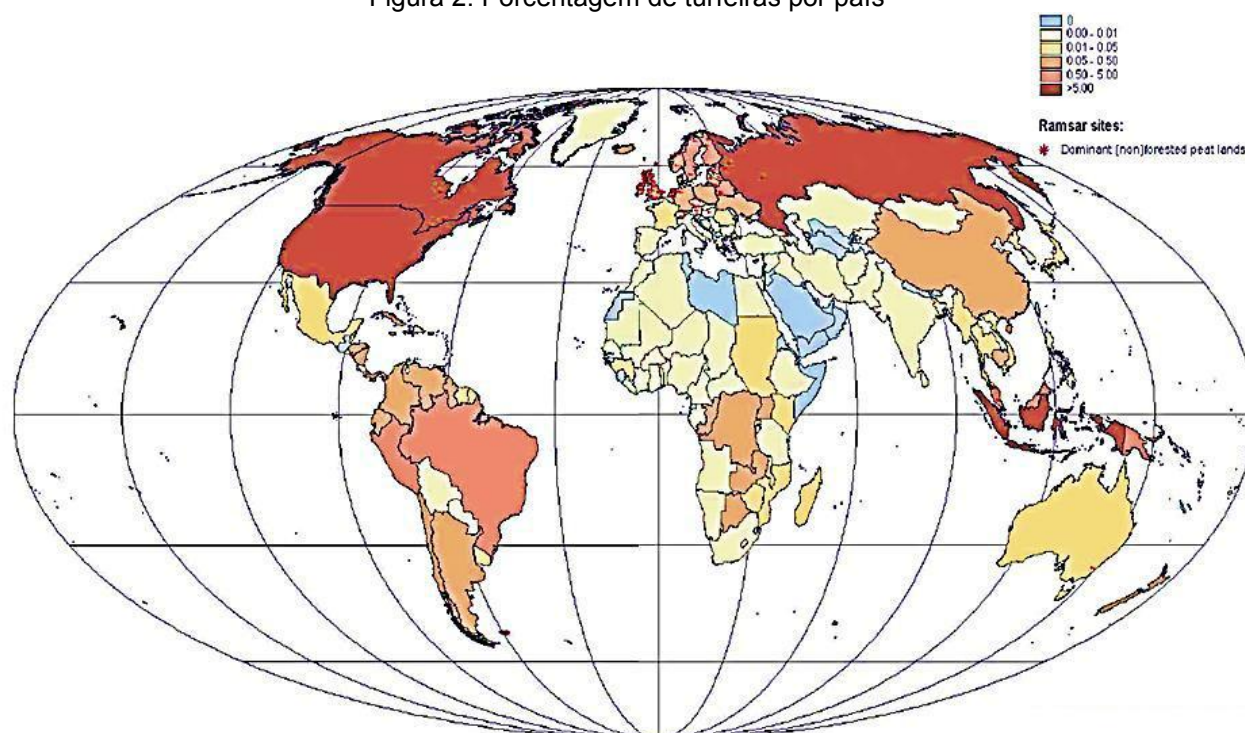
As turfeiras representam de 50% a 70% de todo o tipo de área alagadiça encontrado pelo planeta, com mais de 4 milhões de metros quadrados de cobertura de terra e água, podendo ser encontradas em áreas tropicais, boreais, árticas, zonas alpinas (Joosten; Clarke, 2002). A maior parte das turfeiras do mundo, de 88% a 90% da área total, está localizada nos cinturões frios e temperados do hemisfério norte; o restante situa-se majoritariamente em florestas densas ou pantanosas de regiões tropicais e subtropicais. No Brasil, acredita-se haver pelo menos 15.000 km² de turfeiras, com 25 bilhões de toneladas estimadas de turfa, tornando-o o maior local da América do Sul com a substância. Grande parte encontra-se no meio da Amazônia e no Pantanal (IPS, 2014). As Figuras 1 e 2 apresentam a distribuição das turfeiras pelo planeta e a porcentagem em cada país, respectivamente.

Figura 1: Distribuição das turfeiras no planeta



Fonte: Joosten e Clarke (2002)

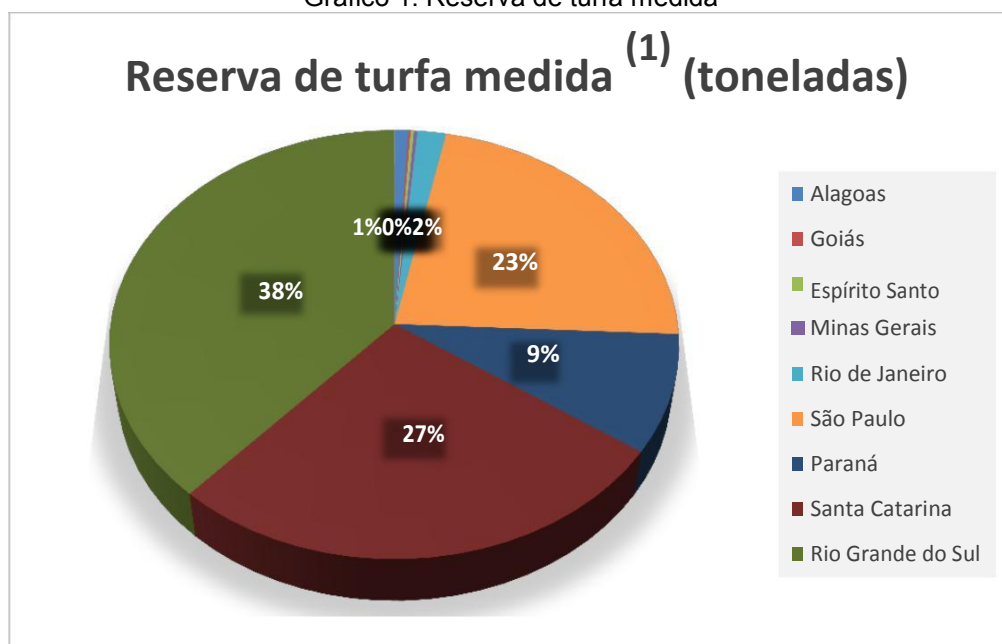
Figura 2: Porcentagem de turfeiras por país



Fonte: Joosten e Clarke (2002)

Segundo o Projeto Turfa (Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais, 1980), foram localizadas turfeiras no litoral sudeste – São Paulo, Rio de Janeiro e Espírito Santo, e nordeste – Bahia, Sergipe, Alagoas, Pernambuco, Paraíba e Rio Grande do Norte. No interior do país, encontram-se turfeiras no Vale do Paraíba do Sul (São Paulo e Rio de Janeiro), no estado de Minas Gerais, no sudoeste baiano e no entorno do Distrito Federal. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), em 2009 o país continha uma reserva medida de quase 144 milhões de toneladas. As reservas encontram-se distribuídas conforme gráfico 1 abaixo:

Gráfico 1: Reserva de turfa medida



(1) Reserva medida: “volume ou tonelagem de minério computado pelas dimensões reveladas em afloramentos, trincheiras, galerias, trabalhos subterrâneos e sondagens, sendo o teor determinado pelos resultados de amostragem pormenorizada devendo os pontos de inspeção, amostragem e medida estarem tão proximamente esparejados e o caráter geológico tão bem definido que as dimensões, a forma e o teor da substância mineral possam ser perfeitamente estabelecidos. A reserva computada deve ser rigorosamente determinada nos limites estabelecidos, os quais não devem apresentar variação superior a 20% (vinte por cento) da quantidade verdadeira”. Fonte: DNPM (2010).

As turfás brasileiras podem ser classificadas em três tipos: hídrica, fibrosa ou lenhosa. A primeira turfa forma-se em ambiente aquoso ou sub-aquoso, tendo como base algas, pólenes, plânctons e flora aquática. A segunda, mais presente na região Sudeste do Brasil, ocorre na superfície de terrenos através da acumulação de orgânicos naturais ou introduzidos pelo homem, sendo sua base composta por

fibras e filamentos pouco decompostos, com coloração escura ou marrom, e é encontrada em locais de aspecto gelatinoso. Já a terceira é formada por vegetais de porte grande e originada na superfície de terreno. Grande parte da matéria orgânica da turfa está humificada, mas é passível de fermentação e pode se estabilizar (Lamim, 2001).

Joosten e Clarke (2002) definem termos que geralmente podem ser confundidos entre si, no que diz respeito à terminologia de turfeiras:

Áreas alagadiças: área inundada ou saturada por água durante um intervalo de tempo suficiente para que a vegetação se adapte às condições locais;

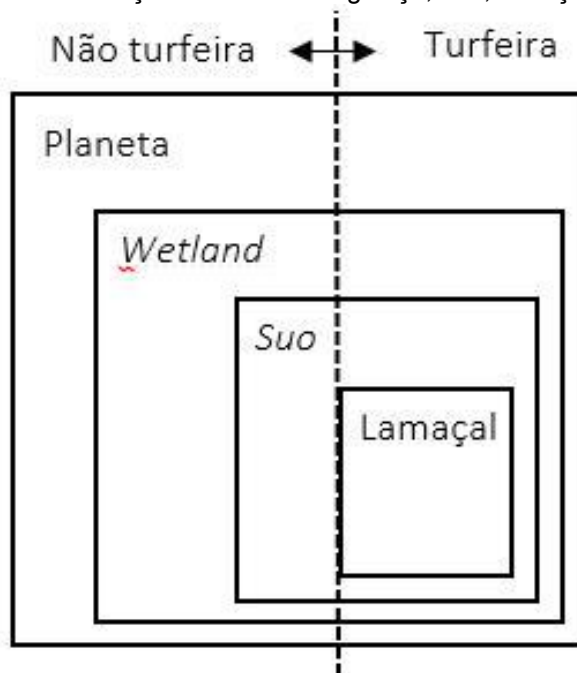
Turfa: material com pelo menos 30% de massa seca de matéria orgânica vegetal morta;

Turfeira: área com ou sem vegetação com camadas de turfa;

Lamaçal: turfeira onde a turfa encontra-se em formação;

Suo: é uma *wetland* com ou sem camada de turfa com uma vegetação que pode vir a formar turfa.

Figura 3: Relação entre área alagadiça, *suo*, lamaçal e turfeira

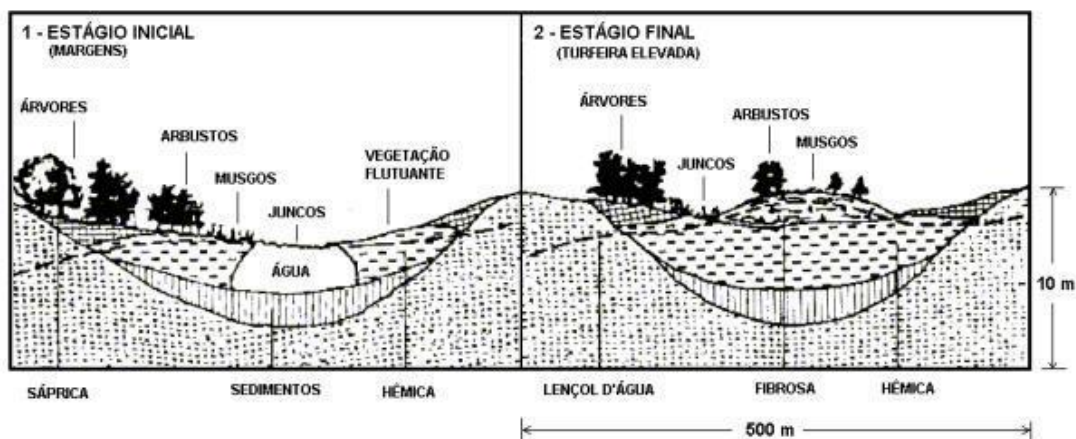


Fonte: adaptado de Joosten; Clarke, 2002.

O processo de formação das turfeiras, de acordo com o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (1979), acontece basicamente por duas maneiras:

- I. Lagos e lagoas são preenchidos com matéria orgânica, através do avanço da vegetação das margens para o centro da depressão, com formação de uma camada de plantas aquáticas. Sobre esta camada, outras vegetações podem migrar para as porções que se tornaram mais estáveis (Figura 4).

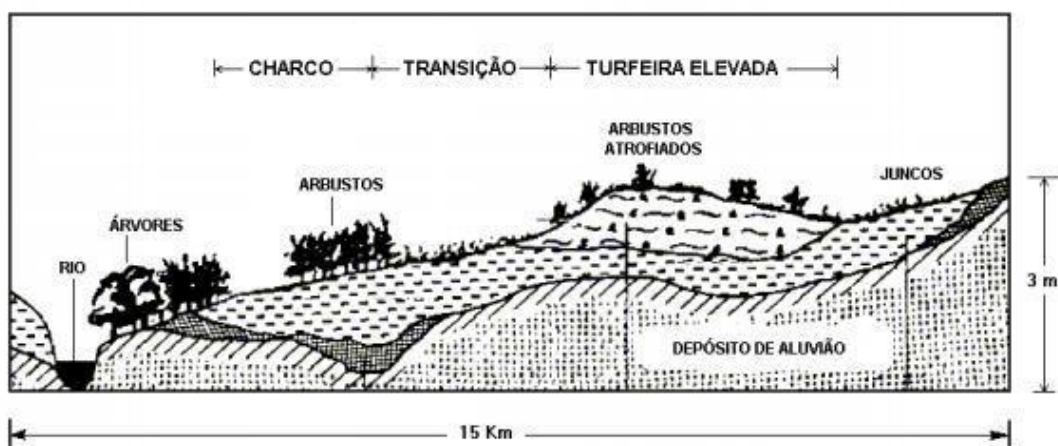
Figura 4: Processo de formação de turfeira em lagoa/lago



Fonte: IPT, 1979

- II. Terras baixas de vales ou estuários de rios são constantemente alagados e acumulam restos vegetais como galhos, flores, folhas, dentre outros. Esses locais são planos e com pouca drenagem, favorecendo a formação de camadas de material vegetal orgânico. Este processo favorece a retenção das águas de inundação e chuva, deixando que se forme musgos *sphagnum moss* (Figura 5).

Figura 5: Processo de formação de turfeira em área alagada



Fonte: IPT, 1979

Em 2009, a utilização da turfa deu-se de acordo com os seguintes setores, de acordo com o DNPM: energético (39,26%), condicionador de solos (37,19%), fertilizantes (6,98%), não informado (16,57%), sendo que os estados que mais consumiram a turfa em estado bruto foram: São Paulo (61,62%), Santa Catarina (21,45%), Minas Gerais (5,19%), Rio Grande do Sul (1,37%), não informado (10,37%). A turfa em seu estado beneficiado foi consumida pelos seguintes estados: Santa Catarina (49,62%), São Paulo (20,68%), Rio Grande do Sul (9,38%), Paraná (2,0%), Bahia (0,9%), não informado (17,1%).

As turfeiras são um importante ecossistema, pois são habitats naturais de diversas espécies biológicas e de risco, mantêm a qualidade e a integridade de corpos aquáticos e estocam carbono – excedendo os valores estocados em florestas tropicais e se igualando à quantidade encontrada na atmosfera. Elas são análogas a um organismo vivo, pois crescem e podem até mesmo morrer. A turfa pode ser utilizada para diversas finalidades, como: fertilizante na agricultura; substrato na horticultura; produção de combustível; geração de energia; filtro e material adsorvente; controle de poluição, recreação, turismo, conservação do meio ambiente e pesquisa científica, bem como suprir as necessidades de uma população local (Joosten; Clarke, 2002).

3.6.1. TURFA E METAIS

A turfa é capaz de reter diversos metais por ser altamente polar, uma vez que possui grupos funcionais de carga negativa que funcionam como sítios de adsorção, tais como ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas (Brooks, Struchtemeyer e Rocks, 1984; Viraraghavan e Ayyaswami, 1989; Couillard, 1994; Lens *et al.*, 1994; Van Geel e Parker, 2003; Fernandes *et al.*, 2007).

A turfa possui capacidade natural de reter cátions, dependendo da faixa de pH da solução. Valores de pH maiores que 8,5 causam instabilidade na turfa; abaixo de 3, os metais são lixiviados dela. Entre esses valores, a turfa tem capacidade de adsorver grande variedade de metais eficientemente, quase 4% em relação ao peso seco da turfa (Coupal e Lancelete, 1976).

Diversos estudos têm mostrado a capacidade da turfa em reter metais. A turfa foi estudada por Robalds, Klavins e Dreijalte (2013) para remoção de tálio de soluções aquosas. A capacidade máxima de sorção foi de $24,14 \text{ mg g}^{-1}$ a 20°C com concentração inicial de 500 mg L^{-1} . A sorção mostrou-se dependente do pH, com valor máximo para $\text{pH} = 10$. Dados cinéticos mostraram que 82,8% dos íons foram adsorvidos nos primeiros 10 minutos. Os resultados mostraram a eficiência para remoção deste elemento químico.

Lee *et al.* (2013) conduziram estudo para verificar eficiência da turfa para imobilização de Pb em solos. Os solos foram melhorados com 1%, 5% e 10% de turfa, e foram realizados experimentos com colunas de lixiviação, teste de microcosmo e teste de incubação em batelada. Os resultados mostraram, respectivamente, remoção de: 37,9%, 87,1% e 95,4% para as colunas de lixiviação; 18,5%, 90,9% e 96,4% para o teste de microcosmo; e 2,0%, 36,9% e 57,9% para o teste de incubação em batelada. Estes valores demonstram o potencial da turfa para remoção de Pb.

Lourie e Gjengedal (2011) estudaram o potencial de adsorção de uma turfa e este mesmo material tratado com microalga para tratamento de água contaminada com metais (Pb, Ni, Zn, Cd, Cu, Co). O uso da turfa tratada com alga resultou em um menor tempo de equilíbrio do que o material puro (24 h vs. 72 h). A afinidade da turfa pelos metais foi: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Co}$; para a turfa tratada com microalga: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} \approx \text{Cd} \approx \text{Co} \approx \text{Zn}$.

Turfas de diferentes profundidades (0,05, 1,00 e 3,00 m) foram analisadas para adsorção de Pb(II) em soluções aquosas. Os resultados mostraram a seguinte ordem decrescente de capacidade máxima de adsorção do chumbo pela turfa para as profundidades: 1,00 m ($92,77 \text{ mg g}^{-1}$) > 0,05 m ($87,22 \text{ mg g}^{-1}$) > 3,00 m ($80,61 \text{ mg g}^{-1}$). Para aumentar a capacidade de adsorção, a turfa foi tratada com HNO_3 e NaOH , tendo aumento de 10-15% e 20-25%, respectivamente (Bulgariu, Robu e Macoveanu, 2009).

Dikici (2009) avaliou as características adsorptivas de uma turfa herbácea para os íons Cu, Zn, Mn e Ni. A capacidade de adsorção para cada metal foi, respectivamente: $38,5 \text{ mg g}^{-1}$, $28,0 \text{ mg g}^{-1}$, $26,4 \text{ mg g}^{-1}$ e $24,1 \text{ mg g}^{-1}$.

Estudos para construção de camadas de barreira hidráulica à base de turfa para aterro de resíduos industriais foi conduzido por Koivula *et al.* (2009). Experimentos em batelada e em coluna com As, Cr, Cu e Pb mostraram adsorção de 60 mg kg^{-1} de As, 13 g kg^{-1} para Cr, $8,4 \text{ g kg}^{-1}$ para Cu e 40 g kg^{-1} para Pb. Resultados para ensaio em coluna foram melhores do que em batelada, sendo que a adsorção de metais ocorreu no primeiro centímetro da amostra na coluna.

A adsorção de Ni e Cu foi estudada através da utilização de uma turfa irlandesa. Gupta *et al.* (2009) variaram a concentração inicial das soluções entre 5 e 100 mg L^{-1} , bem como o valor do pH, de 2 a 8. A capacidade máxima de adsorção para Ni foi de $14,5 \text{ mg g}^{-1}$, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} e pH 4,5, e para o Cu, a capacidade máxima foi de $17,6 \text{ mg g}^{-1}$, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} e pH 4,0.

Soluções com baixa concentração de cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco foram utilizadas para verificar a capacidade de adsorção da turfa. Os resultados mostraram que a adsorção é dependente do pH, sendo o melhor resultado obtido para pH = 5,6, com porcentagem de adsorção variando de 99,3% a 99,6% (Kalmykova, Strömvall e Steenari, 2008).

Ulmanu *et al.* (2008) estudaram a capacidade de remoção de cádmio, cromo e chumbo de uma solução aquosa através de uma turfa da Romênia. A concentração das soluções foi de 300 mg L^{-1} , sendo que a capacidade de sorção para cada metal foi: 20 mg Cd g^{-1} de turfa, $15 \text{ mg de Cr g}^{-1}$ de turfa e 30 mg Pb g^{-1} de turfa. A eficiência de remoção foi maior que 90% para os metais.

Aldrich e Feng (2000) estudaram a remoção de metais potencialmente tóxicos de efluentes líquidos com utilização da turfa. Os resultados mostraram que o processo de adsorção foi dependente do pH e, conforme o valor deste aumentava, o mesmo ocorria com a adsorção, até um valor de pH = 10. Para os seguintes metais estudados, obteve-se a seguinte seletividade para a adsorção: $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd}$, sendo que o Pb obteve remoção de 100% após o tempo de equilíbrio.

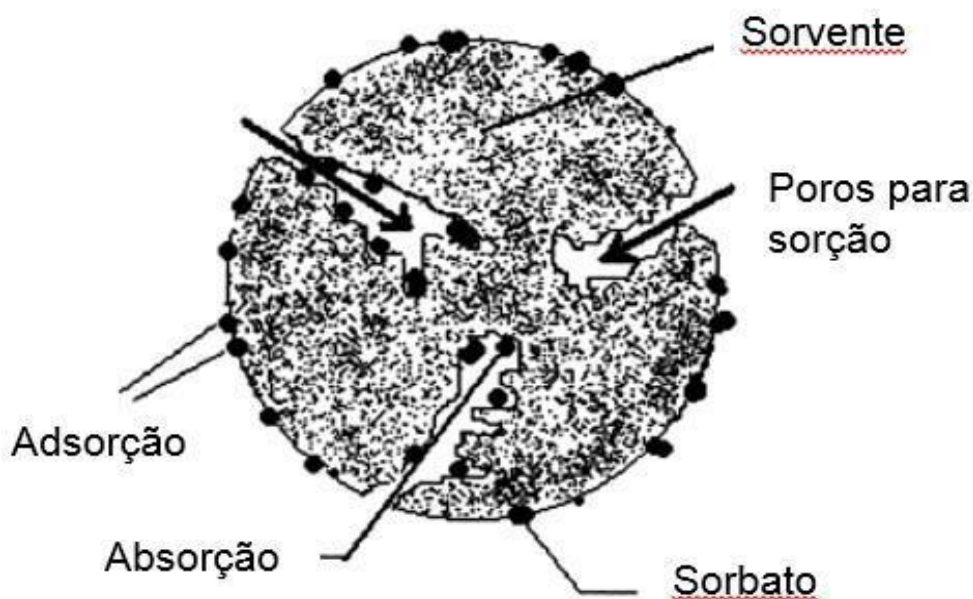
Petroni e Munita (1999) utilizaram colunas de turfa para o estudo de adsorção de cádmio e zinco. A adsorção foi maior que 99% para ambos os metais em faixa de pH de 3,7 a 6,5.

3.7. ADSORÇÃO

Diversas técnicas e processos para descontaminação são utilizados em vários setores industriais, variando de acordo com as características do efluente. A utilização de membranas, processos oxidativos, técnicas físico-químicas e/ou biológicas e técnicas que envolvam adsorção são os tratamentos mais utilizados para remoção de poluentes industriais, uma vez que conseguem tratar o efluente independentemente de sua natureza (Crini, 2006).

A terminologia sorção é utilizada para designar absorção e adsorção. Embora confundidos como sinônimos, na absorção as partículas penetram no adsorvente, enquanto que na adsorção as partículas ficam retidas apenas na superfície (Figura 6) (Grathwohl, 1998).

Figura 6: Processos de sorção: adsorção e absorção



Fonte: adaptado de Lewinsky, 2007

A adsorção de espécies metálicas por materiais naturais ocorre através de interações físico-químicas entre os íons metálicos e os grupos funcionais do adsorvente. É um processo apropriado para remoção deste tipo de contaminante, pois o processo é relativamente rápido, de baixo custo, é seletivo e dispensa a adição de outros materiais reagentes (Araújo, 2011).

O processo de adsorção pode ser definido como o enriquecimento ou adensamento de um componente na interface entre dois componentes, sendo um deles necessariamente um líquido ou um sólido. O material que promove a adsorção é chamado de adsorvente, e o material que é adsorvido, adsorbato. A adsorção é um dos fenômenos de transporte. A migração das massas de uma fase para outra se dá pela diferença de concentração entre os dois materiais. Todo processo de adsorção depende do equilíbrio entre as fases e da taxa de transferência de massa (Borba, 2006; Yadla, Sridevi e Lakshimi, 2012; Rouquerol *et al.*, 2014).

A adsorção está relacionada diretamente à tensão superficial das soluções, sendo dependente da temperatura, da natureza do adsorvente e do adsorbato. Quanto maior a concentração de adsorbato na solução, menor é a tensão superficial da solução e sua adsorção pelo adsorvente é facilitada. Se a concentração é baixa, a tensão superficial aumenta, e adsorção pelo adsorbato diminui. Assim, quanto mais o soluto diminui a tensão superficial de uma solução, maior será a probabilidade do mesmo ser adsorvido. Na prática, se o soluto consegue diminuir a tensão superficial em relação ao solvente, aquele já possui tendência espontânea para ser adsorvido (Jerônimo, 2010).

Devido ao fato de a adsorção ser um fenômeno essencialmente de superfície, a maioria dos adsorventes são materiais altamente porosos, pois possuem grande área superficial. A eficiência da adsorção é proporcional ao tamanho da área de contato e do tamanho da distribuição dos poros (Alves, 2012). O processo ocorre primeiramente nas paredes dos poros ou em locais específicos internamente à partícula. A separação ocorre devido à diferença de peso molecular, à forma ou à polaridade, devido a algumas moléculas ligarem-se mais fortemente em relação a outras ou pela diferença de tamanho entre o poro e a molécula. Geralmente a taxa de adsorção é controlada pela taxa de difusão

dentro da capilaridade dos poros do adsorvente. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e consequentemente a adsorção é maior (Yadla, Sridevil e Lakshimi, 2012).

Fatores como estrutura molecular, solubilidade, pH e temperatura influenciam no processo de adsorção. A natureza ou estrutura molecular do adsorvente ordena o grau de adsorção, bem como a localização e os tipos de grupos funcionais afetam sua adsorvibilidade. A solubilidade do soluto impede a atração para a superfície do adsorvente. Grupos polares possuem alta afinidade com a água, o que geralmente diminui a adsorção em soluções aquosas. Enquanto baixos valores de pH favorecem a adsorção de ácidos orgânicos, altos valores de pH favorecem a de bases orgânicas. O pH ideal para cada caso deve ser verificado. A temperatura influencia na extensão da adsorção, sendo que temperaturas altas diminuem a quantidade de soluto adsorvido e temperaturas baixas favorecem a adsorção, ainda que a velocidade e a extensão da adsorção possam ser influenciadas por outras variáveis. O processo de adsorção pode ser reversível, sendo que, ao variar-se parâmetros como temperatura e/ou pressão, o adsorbato pode ser dessorvido. As diferenças que ocorrem no processo de adsorção definem se é um fenômeno de característica física ou química. (Foust *et al.*, 1982; Ruthven, 1984).

A adsorção pode ser distinguida em adsorção física – fisissorção – ou química – quimissorção. A primeira envolve forças intermoleculares relativamente fracas, como forças de Van Der Waals e interações eletrostáticas, como polarização e interações dipolo e quadrípolo, apresentando baixo calor de adsorção. Há formação de uma ou mais camadas. No processo de dessorção, uma molécula fisiossorvida retorna em seu estado original, por isso não é necessária energia de ativação. Já o segundo tipo de adsorção envolve ligação entre as moléculas do adsorvente e do adsorbato com alta energia de adsorção, comparada ao primeiro caso. Há necessariamente formação de monocamada. Geralmente há alta energia de ativação. Caso a molécula quimiossorvida se dissocie do material, não é possível recuperar sua forma original (Ruthven, 1984; Yadla, Sridevi e Lakshimi, 2012; Rouquerol *et al.*, 2014).

3.7.1. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A capacidade de adsorção de um material relacionando a quantidade de analito adsorvido e sua concentração em um adsorvente, a uma dada temperatura constante, é chamada de isoterma de adsorção. Uma isoterma pode estimar: a quantidade máxima adsorvida pelo adsorvente; o modo que o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se há a possibilidade de obter purificação da solução; e se o adsorvente pode ser viável do ponto de vista econômico para a solução em estudo (Vasques, 2008).

Sabendo-se a quantidade de adsorbato utilizada em uma solução, admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a restante na solução encontra-se na superfície do adsorvente (Moscofian, 2009).

3.7.1.1. ISOTERMA DE LANGMUIR

A isoterma de Langmuir admite que a velocidade de adsorção e dessorção são iguais no equilíbrio. Todos os sítios da superfície do adsorvente possuem a mesma energia de adsorção, as moléculas adsorvidas em sua superfície não se movem e não interagem com outras moléculas da vizinhança. Há formação unicamente de monocamada (Vasques, 2008). A equação matemática para esta isoterma é expressa pela equação (1) a seguir, sendo comumente utilizada sua forma linearizada (2) (Subramayam, 2009):

$$\text{Langmuir:} \quad \frac{q}{C_e} = \frac{q_m}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

$$\text{Langmuir linearizada:} \quad \frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{K_L}{q_m} C_e \quad (2)$$

Onde: C_e é a concentração do metal no equilíbrio (mg L^{-1}); q_e é a quantidade de metal adsorvida (mg g^{-1}); q_m (mg g^{-1}) é a constante relacionada à capacidade máxima de adsorção; e K_L (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir relacionada à

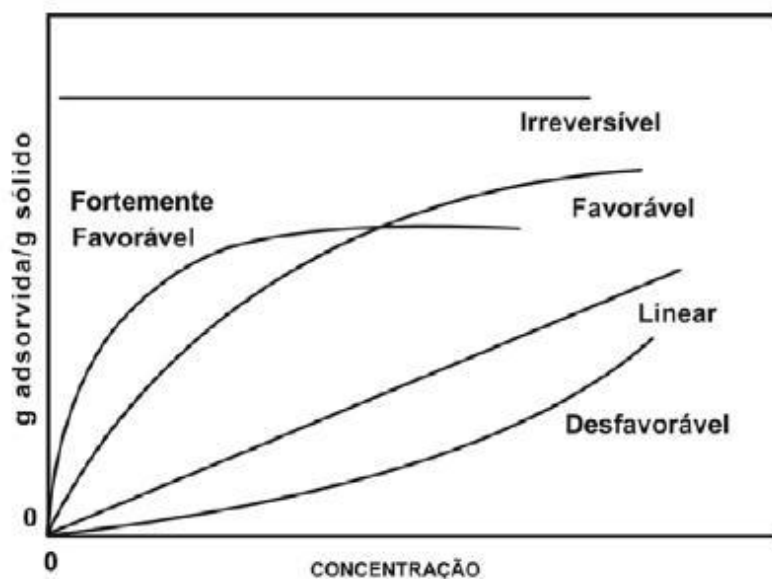
energia de adsorção sorvente-soluto. A reta obtida a partir do gráfico C_e/q_e versus C_e permite obter q_m e K_L através dos coeficientes angular e linear, respectivamente. A característica essencial da isoterma pode ser obtida através da constante adimensional chamada parâmetro de equilíbrio R_L , definida por (Caroni; 2009):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2)$$

Onde: C_0 é a concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1}). Se $R_L > 1$, a formação deste tipo de isoterma é desfavorável; se $0 < R_L < 1$, a formação da isoterma é favorável; se $R_L = 1$, a isoterma é do tipo linear. Se $R_L = 0$, então a isoterma possui alto grau de irreversibilidade.

O formato da curva da isoterma fornece informações sobre o processo de adsorção (Figura 7). Quando a isoterma é linear, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido; quando é favorável, com concavidade para baixo, grandes quantidades podem ser adsorvidas com baixa concentração de adsorvente; quando é irreversível, a quantidade adsorvida independe da concentração do adsorbato; quando é desfavorável, a quantidade adsorvida é baixa (Do, 1998).

Figura 7: Processos de adsorção



Fonte: Do, 1998

3.7.1.2. ISOTERMA DE FREUNDLICH

A isoterma de Freundlich caracteriza uma superfície do adsorvente como heterogênea, assumindo que, quando há aumento da concentração do adsorbato, há aumento da concentração na camada do adsorvente. Há formação de monocamadas ou multicamadas, e não se prevê a saturação da superfície. Os sítios de adsorção possuem energias adsorptivas diferentes entre si (Allen et al., 2002). A equação matemática utilizada para esta isoterma é expressa pela equação (3), sendo comumente utilizada sua forma linearizada (4) (Subramayam, 2009)>

$$\text{Freundlich: } q = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich linearizada: } \ln q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C \quad (4)$$

Onde: K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1}) que indica a capacidade de sorção do adsorvente (Zheng *et al.*, 2008). O parâmetro “n” está relacionado com a distribuição dos sítios energéticos do adsorvente. Se $n = 1$, os sítios energéticos são equivalentes, e podem equiparar-se ao modelo de Langmuir; se $n \neq 1$, os sítios de adsorção são variáveis. Quanto menor o valor de $1/n$, maior é a heterogeneidade dos sítios de adsorção (Sposito, 1980).

3.7.1.3. ISOTERMA DE TEMKIN

A isoterma de Temkin admite que, desconsiderando concentrações muito baixas ou altas, o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente, em vez de decair logaritmicamente, devido às interações entre o adsorvente e o adsorbato. A característica da adsorção se dá pela distribuição uniforme dos sítios de energia de ligação (Hamdaoui *et al.*, 2008; Dada *et al.*, 2012;).

$$\text{Temkin (Dada et al; 2012): } q = \frac{RT}{b} \ln A - \frac{RT}{b} \ln C \quad (4)$$

Onde: A_t é a constante de ligação de equilíbrio isotérmica ($L\ g^{-1}$); kT é a constante da isoterma de Temkin; R é a constante universal dos gases ($8,134\ J\ mol^{-1}\ K^{-1}$); T é a temperatura a 298 K; e B é a constante relacionada ao calor de adsorção ($J\ mol^{-1}$).

3.8. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

A velocidade com que as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente é descrita como cinética de adsorção, e esta pode ser usada a fim de otimizar o tempo de contato de sistemas de tratamento de águas contaminadas. Ela depende de características físico-químicas do adsorvente (natureza, estrutura dos poros), do adsorbato (natureza, peso molecular, solubilidade, dentre outras) e da solução (pH, temperatura e concentração) (Silva, 2005; Kalmykova, Strömvall e Steenari, 2008).

Para avaliar a cinética de adsorção, utilizam-se comumente dois modelos: pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem (Zhang *et al.*, 2012).

3.8.1. CINÉTICA DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

O modelo de pseudo-primeira ordem admite uma característica de fisissorção no processo (Zhang *et al.*, 2012).

$$\text{Pseudo-primeira ordem (Ho, Mckay; 1998): } \ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

Onde: q_e e q_t são a quantidade de metal adsorvida no equilíbrio ($mg\ g^{-1}$) e no tempo t (min), respectivamente; k_1 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e pode ser calculada pelo coeficiente angular da reta do gráfico $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

3.8.2. CINÉTICA DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM

O modelo de pseudo-segunda ordem admite o mecanismo de controle é a quimissorção (Septhum *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2012).

$$\text{Pseudo-segunda ordem (Ho } et. al.; 1996): \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2} + \frac{t}{h} \quad (6)$$

Quando $t \rightarrow 0$, a taxa inicial de sorção h é dada por $h =$

Onde: k_2 é a constante de velocidade de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$); h é a taxa de adsorção inicial. Através da reta do gráfico de t/q_t versus t , pode-se calcular k_2 através do coeficiente linear.

4. EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLUÇÕES UTILIZADOS

Ácido nítrico concentrado (69-70%)

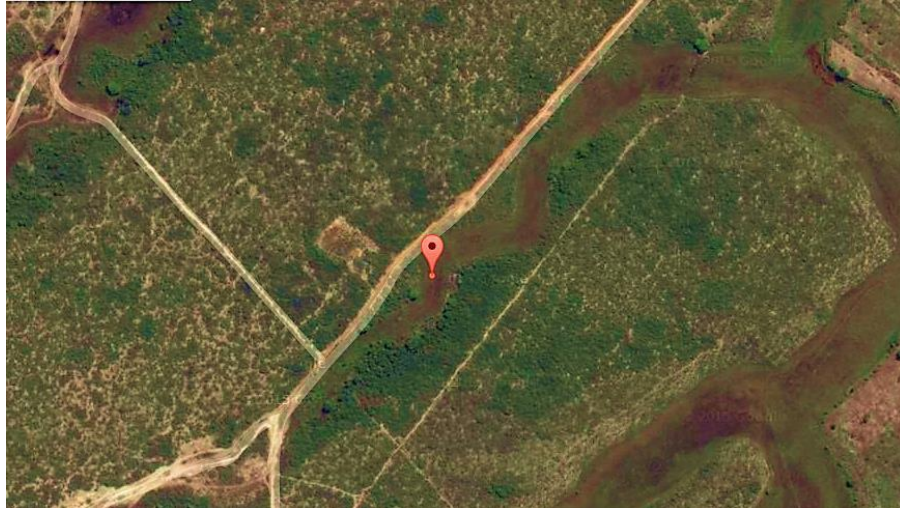
Peróxido de hidrogênio (30%)

Todas as soluções foram preparadas a partir de soluções padrão de Al, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn com concentrações de 1000 mg L^{-1} , marca Specsol, em água purificada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$), e o pH das soluções foram ajustados utilizando-se soluções de HNO_3 1M e/ou NaOH 1M.

4.2. PREPARO DAS AMOSTRAS DE TURFA

As amostras de turfas foram coletadas no Estado de Sergipe, em uma região de planície próxima ao município de Santo Amaro das Brotas – $36^\circ 58' 52.93'' \text{W}$, $10^\circ 49' 3.63'' \text{S}$ (Figura 8). As profundidades de coleta foram: 0-20 cm, 20-40 cm, 40-60 cm.

Figura 8: Local de coleta das amostras de turfa, Santo Amaro das Brotas, Sergipe



Fonte: Googles Maps, 2015

Em laboratório, a turfa foi secada em temperatura ambiente, triturada com pistilo de porcelana e a fração de interesse foi separada com peneira ABNT de malha 100 mesh (Figura 9).

Figura 9: Fração de interesse da amostra de turfa



Fonte: autoria própria

4.3. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA

4.3.1. ANÁLISE ELEMENTAR CHNS

A análise elementar CHNS permite determinar a porcentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em uma dada amostra. É possível determinar a porcentagem de oxigênio através da equação:

$$\% = 100\% - \% - \% - \% - \% \quad (6)$$

Onde: %O, %C, %H, %N, %S são as porcentagens, respectivamente, de oxigênio, carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.

A análise elementar da turfa foi feita no Departamento de Química na Universidade Federal de São Carlos – Câmpus São Carlos. Utilizou-se o equipamento Eager 200, com metodologia padrão.

4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura pode fornecer informações, através das imagens obtidas, sobre a morfologia de uma substância investigada, bem como permite identificar seus elementos químicos. A imagem obtida é tridimensional, e pode-se obter um aumento de 300.000 vezes ou mais (Dedavid, Gomes e Machado, 2007).

As análises de MEV foram feitas através do microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6010LA, com tensão de aceleração de 2,5 kV, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Sorocaba.

4.3.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C (RMN ^{13}C)

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear baseia-se na absorção de radiação eletromagnética numa faixa de frequência específica. Essa técnica permite determinar a estrutura de espécies químicas, bem como a quantidade da espécie em análise (Skoog; Holler; Nieman, 2002).

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear da turfa foi feita no Departamento de Química na Universidade Federal de São Carlos – Câmpus São Carlos.

4.3.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros por transmitância foram registrados em espectrofotômetro no laboratório de plasmas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Câmpus Sorocaba. Foram utilizadas pastilhas de KBr de grau espectroscópico, misturado com turfa, na proporção 1:10. Foram somadas 128 varreduras com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4.000 a 400 cm^{-1} .

4.3.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As análises por difração de raios-X foram realizadas em temperatura ambiente no laboratório de plasmas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Câmpus Sorocaba. As amostras foram analisadas com radiação Cu k-alpha, voltagem de 45 kV e corrente de 40 mA.

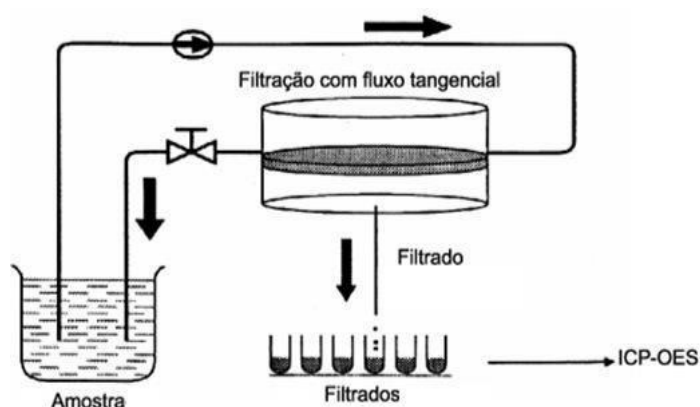
4.3.6. DIGESTÃO ÁCIDA

A digestão ácida da amostra de solo foi realizada de acordo com o método 3050B da EPA.

4.4. TEMPO DE EQUILÍBRIO E CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Para a determinação dos tempos de equilíbrio e da cinética de adsorção, foram preparadas soluções multielementares, contendo Al, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn. As concentrações utilizadas para os metais foram 1,0, 2,0, 5,0, 10,0 e 20,0 mg L⁻¹, com 0,5 g de turfa cada e pH ajustado para $4,5 \pm 0,1$. Utilizou-se sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial (Figura 10) para as soluções, equipado com membrana de polietersulfona de 1 kDa, e em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 60, 180, 360, 720, 1440, 1800 minutos) foram colhidas alíquotas de 2 mL do filtrado, onde as concentrações dos metais em solução foram determinadas através de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). Durante todo o experimento a temperatura das soluções foi mantida a 21°C, através da ambientação do laboratório.

Figura 10: Esquema de sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial



Fonte: Araújo et al, 2002

4.5. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

As isotermas de adsorção foram obtidas através de experimento em mesa agitadora, utilizando soluções de 100 mL monoelementares dos metais Al, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn, com concentrações de 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0 e 70,0 mg L⁻¹, contendo 0,1 g de turfa, pH ajustado para 4,5 ± 0,1 e temperatura controlada de 21 °C. As soluções foram mantidas sob agitação orbital durante 12 horas, tempo suficiente para atingir o equilíbrio das soluções. Alíquotas de 10 mL foram retiradas para separação do adsorvente através de centrifugação a 3600 rpm. Após a centrifugação, 5 mL do sobrenadante foi coletado e acidificado com HNO₃ 2,0% e, posteriormente, quantificado através de espectrometria de absorção atômica.

4.6. ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COMPETIÇÃO MULTIELEMENTAR

Foram feitas soluções sintéticas de 100 mL com todos os metais de interesse, contendo 0,5 g de turfa. Foram utilizadas concentrações de 0,5, 1,0 e 5,0 mg L⁻¹. Retiraram-se alíquotas de 5 mL em tempos pré-determinados (0, 15, 30, 60, 180, 360, 720, 1440, 1800 minutos) e, em seguida, as mesmas foram centrifugadas para leitura do sobrenadante em ICP-OES.

4.7. ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO

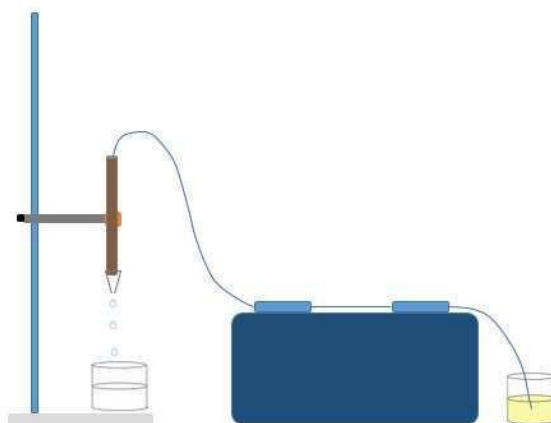
O efluente foi previamente filtrado para remoção de sólidos grosseiros. Em seguida, foram preparadas soluções de 100 mL, cada uma contendo massas de turfa de 0,1 g, 0,3 g e 0,5 g e pH ajustado para 5,4 ± 0,1 (pH do efluente), a fim de verificar o efeito de massa pela turfa na adsorção. Foi utilizado *shaker* com

rotação de 130 rpm e temperatura de 24°C durante 24 h, a fim de garantir adsorção dos elementos de interesse.

4.8. ENSAIO DE ADSORÇÃO EM COLUNA PELA TURFA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO

Foi montada uma coluna contendo 4,0 g de turfa, com algodão e tela de silk na parte inferior para evitar a perda de material. O sistema foi acoplado a uma bomba peristáltica (Figura 11), a qual trabalhou a uma vazão de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$. Foram passadas soluções do efluente puro e do efluente com *spike* dos metais de interesse com concentrações de 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 e $10,0 \text{ mg L}^{-1}$. A turfa utilizada na coluna foi a mesma durante todo experimento.

Figura 11: Coluna com turfa acoplada à bomba peristáltica



Fonte: autoria própria

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA

5.1.1. ANÁLISE ELEMENTAR CHNS

O resultado da análise elementar encontra-se na Tabela 6 abaixo:

Tabela 6: Análise elementar da turfa						
C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)*	H/C ⁽¹⁾	C/N ⁽²⁾
56,74	5,62	0,48	0,48	36,68	1,18	137,74

Fonte: Autoria própria

*A porcentagem de oxigênio foi calculada baseada na fórmula apresentada no item 6.3.1.

$$(1) = \frac{\% \text{ H}}{\% \text{ C}} \times 100$$

$$(2) = \frac{\% \text{ C}}{\% \text{ N}} \times 100$$

A porcentagem de composição de C e H em turfas, encontrada na literatura, é variável, porém sempre com valores próximos entre si. Para Fernandes *et al.* (2007), a porcentagem de C varia entre 40 e 60%, enquanto que a de H varia entre 4 e 6%. De acordo com Coccozza *et al.* (2003), a composição típica de uma turfa é de 50-60% C e 5-6% H, e quanto maior o grau de decomposição e humificação, maiores esses valores, e a porcentagem de oxigênio diminui. Com os resultados obtidos, pode-se observar que a amostra de fato caracteriza-se como turfa.

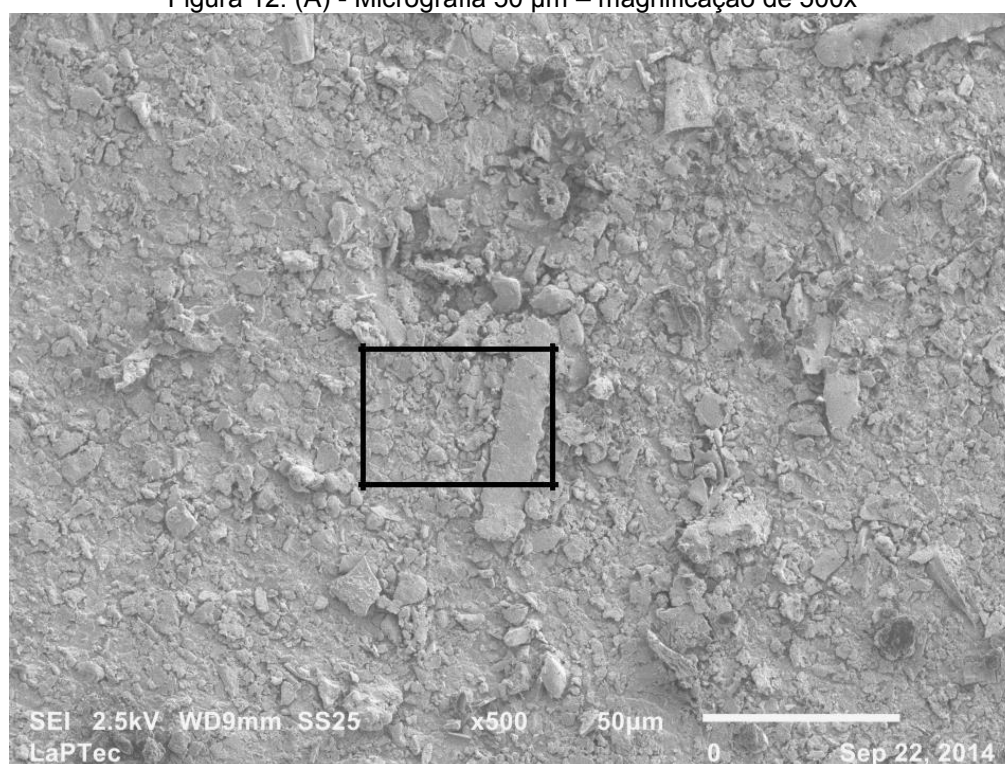
As razões H/C e C/N demonstram as características estruturais das turfas. Um valor alto de H/C indica maior quantidade de grupamentos alifáticos, enquanto que baixo valor indica grupamentos aromáticos (Araújo *et al.*, 2002). Se a razão C/N possui alto valor, observa-se que a turfa possui alto grau de humificação, bem como origem lignocelulósica (Goveia *et al.*, 2011).

A razão atômica H/C demonstrou alto valor, o que significa maior quantidade de grupamentos alifáticos. Alto valor também foi encontrado para a razão atômica C/N, demonstrando grande presença de material de origem lignocelulósica – o qual pode ser corroborado com alta porcentagem de carbono – e alto grau de humificação e decomposição.

5.1.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

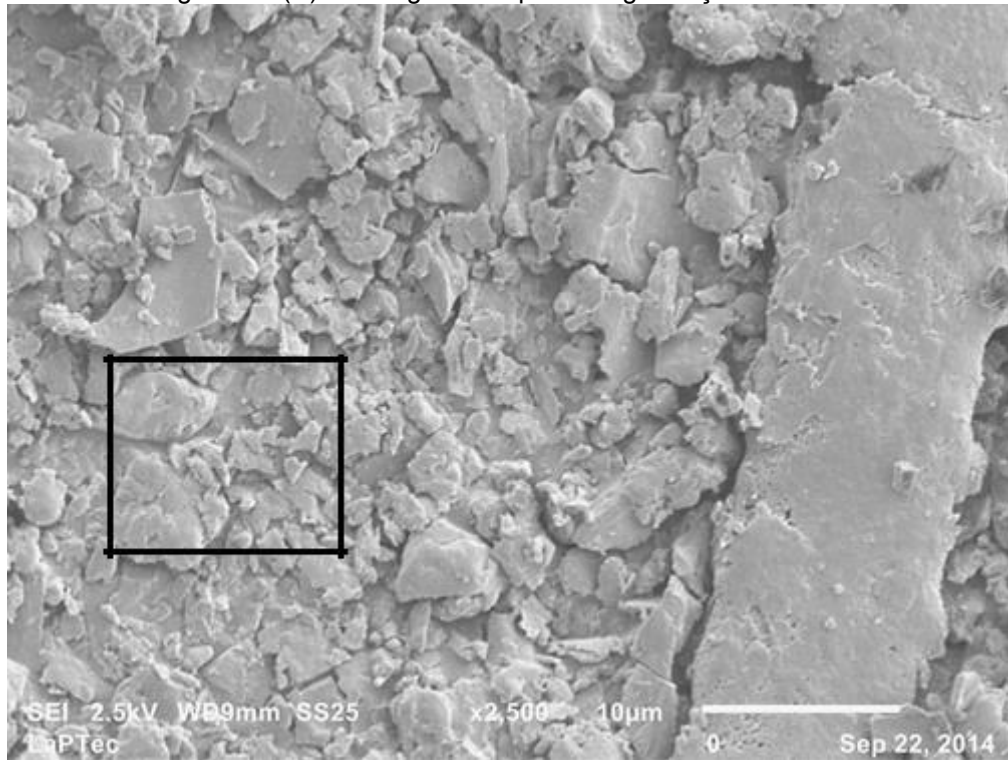
A técnica de microscopia eletrônica de varredura, aplicada em amostras de turfa, é utilizada a fim de estudar sua morfologia e estrutura porosa. As micrografias abaixo (Figura 12), com magnificações de 500x, 2.500x e 9.500x, demonstram estrutura altamente porosa, análise esperada para teste tipo de material estudado (Romão *et al.*, 2002; Asapo e Coles, 2012; Huat *et al.*, 2014; Chieng, Priyantha e Lim, 2015).

Figura 12: (A) - Micrografia 50 μm – magnificação de 500x



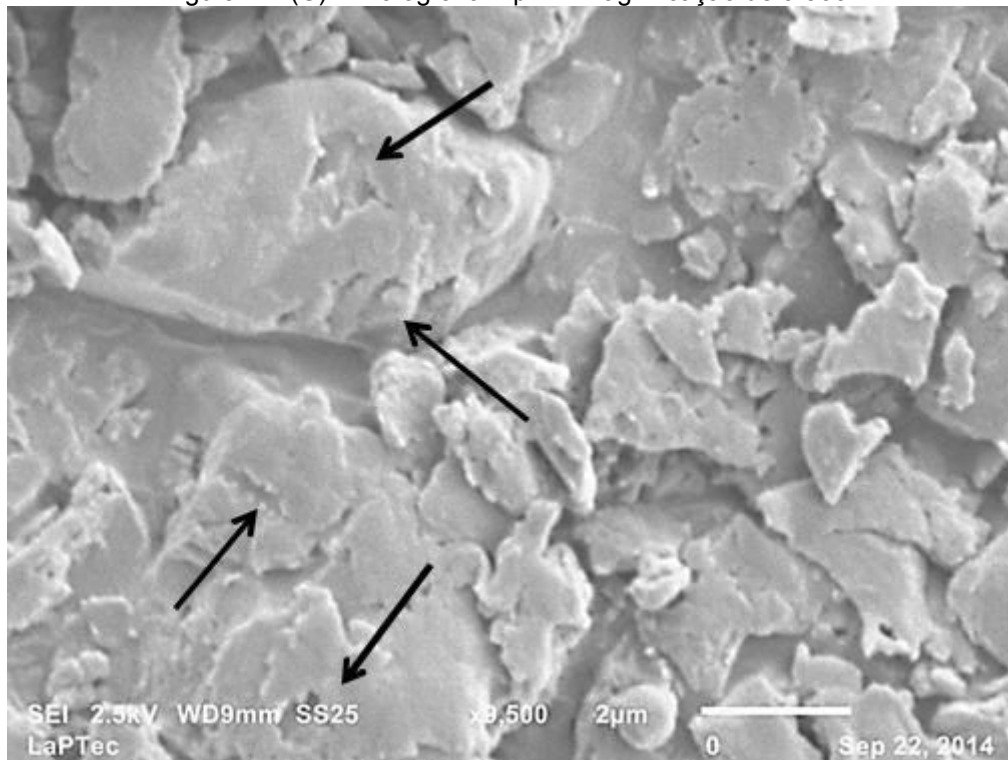
Fonte: autoria própria

Figura 12: (B) - Micrografia 10 μm – magnificação de 2.500x



Fonte: autoria própria

Figura 12: (C) - Micrografia 2 μm – magnificação de 9.500x

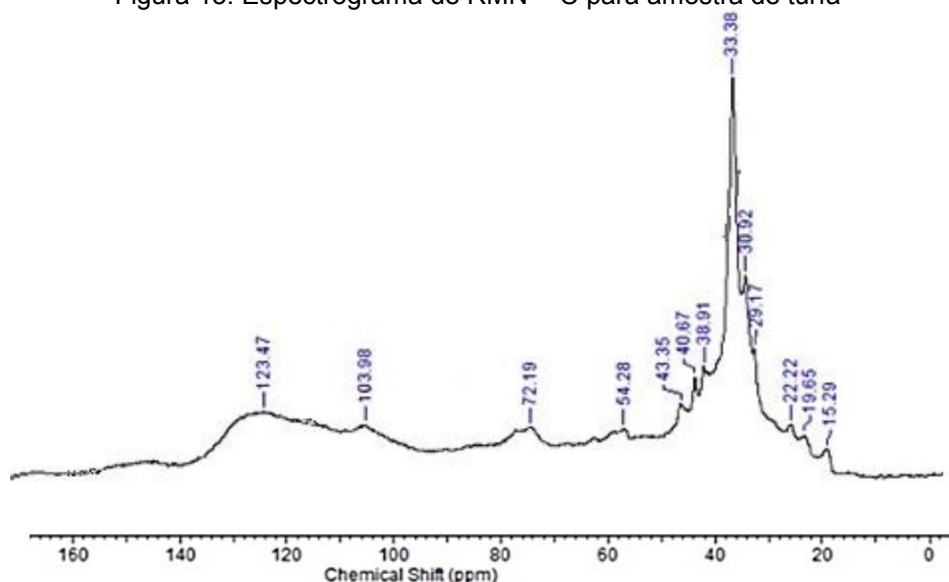


Fonte: autoria própria

5.1.3. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{13}C (RMN ^{13}C)

Na Figura 13 são mostrados os espectros de RMN ^{13}C obtidos para a amostra de turfa.

Figura 13: Espectrograma de RMN ^{13}C para amostra de turfa



Fonte: autoria própria

A integração de espectros de RMN ^{13}C para amostras de turfa geralmente apresenta seis regiões de deslocamento químico (Tabela 7), as quais correspondem às diferentes estruturas de uma molécula com carbono (Becker, 2000).

Tabela 7: Valores dos deslocamentos químicos para a turfa e a porcentagem de distribuição presente na amostra

Deslocamentos químicos	Atribuição	Porcentagem relativa (%)
0-65	Alifático	49
65-110	Éter, hidroxila	15
110-140	Aromático	23
140-160	Fenólico	8
160-190	Carboxílico, éster	5
190-220	Carbonílico	0

Fonte: Becker, 2000

A partir dos valores encontrados, observa-se que a turfa apresentou maior porcentagem de deslocamento químico relacionado aos carbonos alifáticos, resultado corroborado com o valor da razão atômica H/C, obtida através da análise elementar.

5.1.4. ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

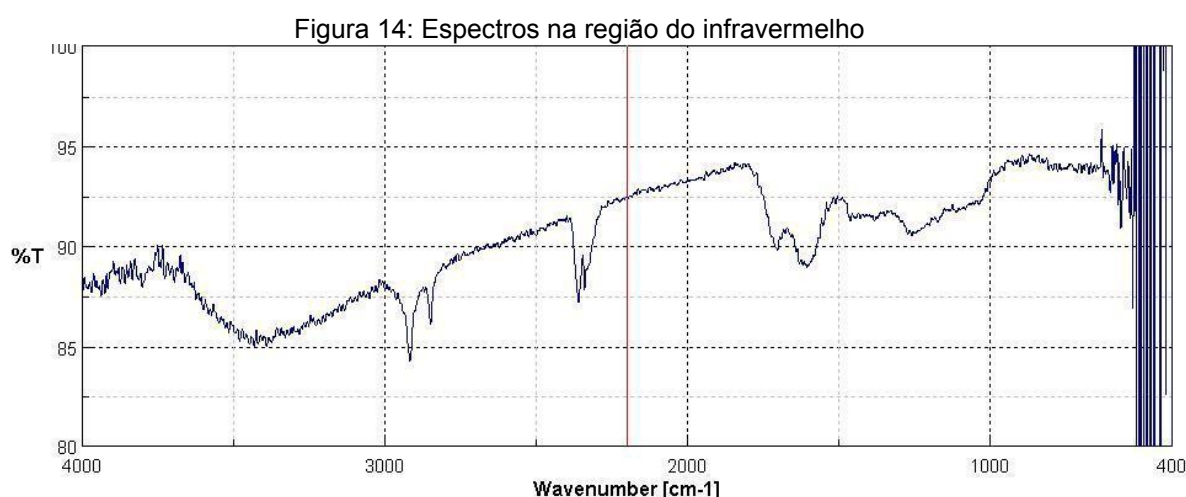
A partir da análise das regiões do infravermelho, é possível obter informações sobre a distribuição das estruturas dos grupos funcionais da turfa. A Tabela 8 mostra os grupos funcionais comuns presentes no espectro de infravermelho para turfa (Krumins, 2012):

Tabela 8: Grupos funcionais presentes no espectro de infravermelho para turfa

Número de onda (cm^{-1})	Atribuição
750-880	Estiramento do H a O-H de grupos carboxílicos
1040-1090	Estiramento C-O de compostos alcoólicos, polissacarídeos
1137-1280	Estiramento C-O de éter e fenóis
1332-1390	Sais de ácidos carboxílicos
1390-1400	Deformações O-H e estiramento C-O de fenólicos O-H, deformações C-H e grupos CH_3
1420-1470	Deformação C-H alifático
1515	Estiramento C=C no benzeno e/ou piridina
1585-1640	Estiramento C=O de ligação dupla em compostos cíclicos e alicíclicos
1640-1725	Estiramento C=O de ácidos carboxílicos
1850-2500	Íons carboxilatos
2850-2950	Estiramentos C-H alifático, CH_2 , CH_3
3030-3077	Estiramento C-H aromático
3300-3670	Ligação do H a grupos OH

Fonte: adaptado de Krumins (2012)

A Figura 14 a seguir mostra as regiões de infravermelho da turfa estudada. Observa-se uma banda larga na região em torno de 3400 cm^{-1} , indicando ligações de hidrogênio a grupos hidroxilas; duas bandas na região em torno de 2900 cm^{-1} , indicando estiramento C-H alifático, CH_2 , CH_3 ; uma banda em torno de 2300 cm^{-1} , indicando íons carboxilatos; uma região em torno de 1700 cm^{-1} , indicando estiramento C=O de ácidos carboxílicos; e uma banda em torno de 1250 cm^{-1} , indicando estiramento de C-O de éter e fenóis. Todos esses grupos funcionais podem ser confirmados através dos valores de deslocamentos químicos encontrados no RMN ^{13}C , à exceção dos íons carboxilatos. Verifica-se também uma banda em torno de 2400 cm^{-1} , porém a mesma não é característica de amostras de turfa, indicando presença de CO_2 como ruído de fundo do equipamento (Almeida *et al.*, 2003).

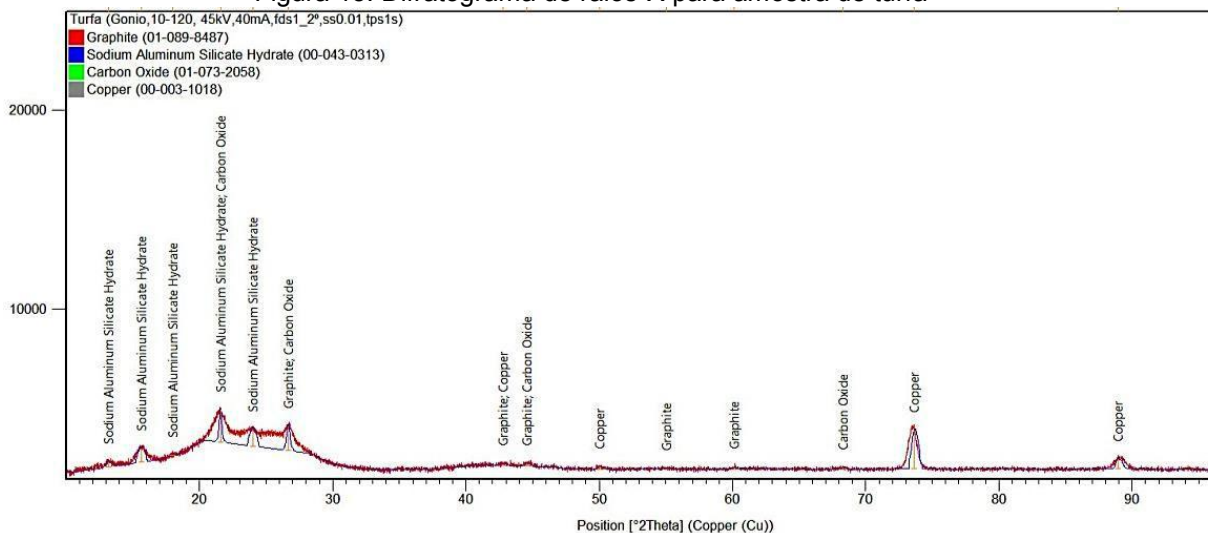


Fonte: autoria própria

5.1.5. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

O difratograma de raios-X para a amostra de turfa é mostrado na Figura 15 abaixo. Os picos de difração são atribuídos aos seguintes elementos: cobre, carbono, dióxido de carbono e aluminossilicato de sódio hidratado ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{56} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$).

Figura 15: Difratoograma de raios-X para amostra de turfa



Fonte: autoria própria

5.1.6. DIGESTÃO ÁCIDA

As concentrações dos metais encontrados na amostra de turfa encontram-se na Tabela 9 a seguir:

Tabela 9: Concentração de metais na amostra de turfa

Elemento	Concentração no solo (mg kg ⁻¹)
Al	371 ± 12
Cd	0,014 ± 0,002
Cu	1,29 ± 0,06
Ni	0,44 ± 0,03
Pb	1,3 ± 0,1
Zn	1,4 ± 0,1

Fonte: autoria própria

Observa-se alto teor de alumínio na turfa, característica comum nos solos brasileiros (Pedroti *et al.*, 2003). A grande quantidade deste elemento justifica a predominância de silicatos de alumínio analisados no difratograma de raios-X.

5.2. TEMPO DE EQUILÍBRIO E PORCENTAGEM DE ADSORÇÃO

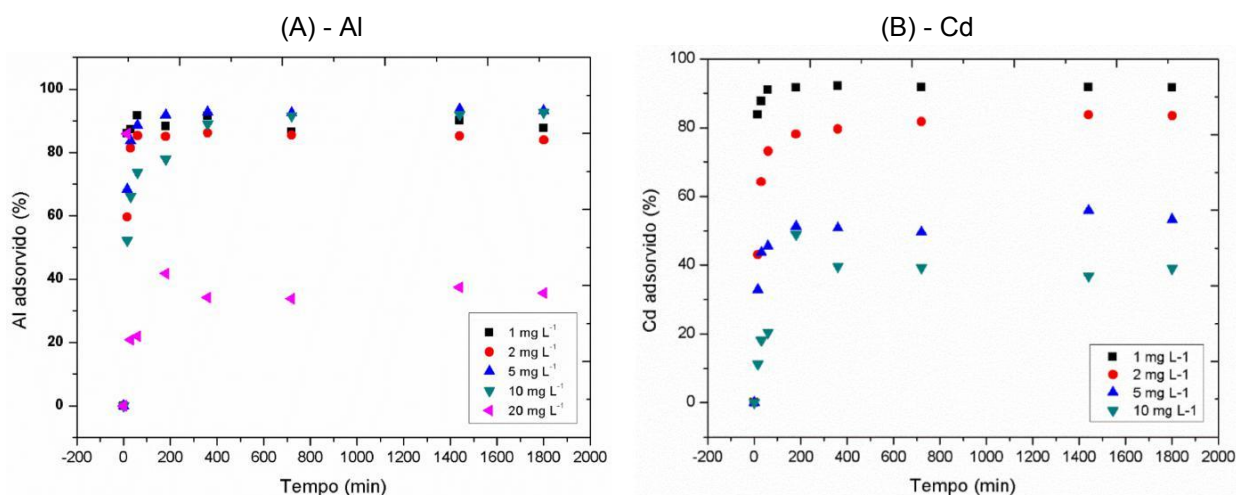
Com os resultados do ensaio de adsorção, foi possível obter os tempos de equilíbrio de adsorção dos analitos pela turfa em pó, através das curvas de massa de analito adsorvido por massa unitária de turfa (q_t) no tempo t (Tabela 10; Figura 16). Observa-se que o tempo de equilíbrio pode permanecer o mesmo, ainda que a concentração aumente, demonstrando haver maior disponibilidade de sítios de adsorção para o elemento; ou o tempo de equilíbrio aumenta, indicando o efeito de massa sobre a adsorção.

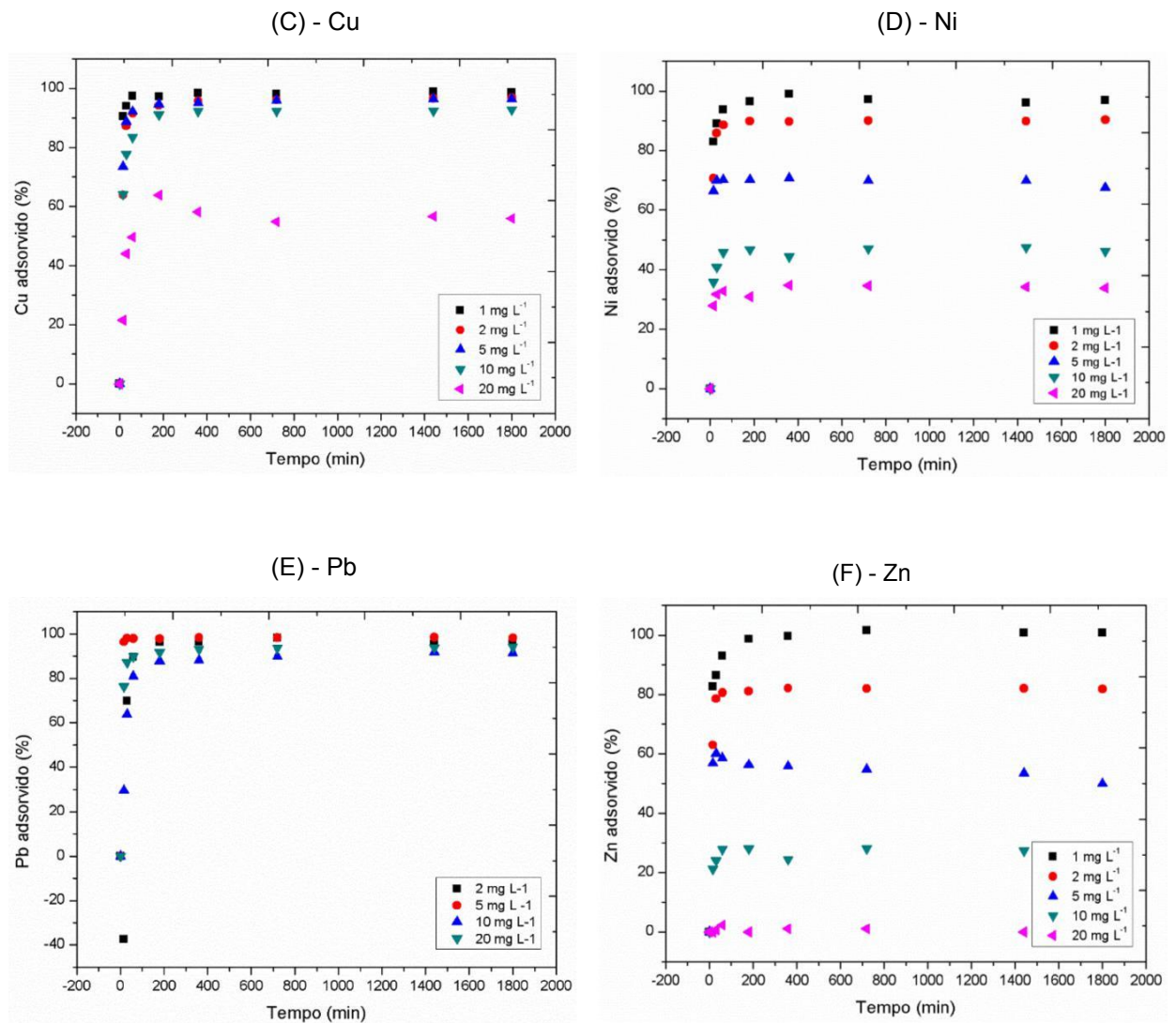
Tabela 10: Tempo de equilíbrio dos analitos

Concentração (mg L ⁻¹)	Tempo de equilíbrio (min)					
	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1,0	30	180	60	60	15	60
2,0	30	180	180	60	15	60
5,0	180	180	180	60	60	60
10,0	360	360	180	60	60	60
20,0	360	-	180	60	180	-

Fonte: autoria própria

Figura 16: Porcentagem de adsorção dos metais Al (A), Cd (B), Cu (C), Ni (D), Pb (E), Zn (F) em função do tempo de contato para soluções, com concentrações contendo 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg L⁻¹, pH = 4,5, temperatura = 21°C





Conforme Tabela 11 abaixo, observa-se que a capacidade de adsorção pela turfa diminui conforme a concentração do elemento aumenta, comportamento encontrado na literatura (Ho e Mckay, 1999).

Tabela 11: Porcentagem de adsorção de metais pela turfa em diferentes concentrações

Concentração (mg L ⁻¹)	Elemento					
	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1,0	90%	90%	100%	100%	100%	100%
2,0	90%	80%	95%	90%	100%	80%
5,0	90%	50%	95%	70%	95%	60%
10,0	90%	40%	90%	45%	90%	30%
20,0	40%	20%	55%	35%	85%	0%

Fonte: autoria própria

5.3. CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Para a determinação dos parâmetros cinéticos foram utilizados os dados obtidos através dos ensaios de adsorção. Foram testados os modelos de pseudo-primeira ordem (Ho, McKay; 1998) e de pseudo-segunda ordem (Ho *et al.*, 1996), obtendo-se o modelo cinético de pseudo-segunda ordem como melhor ajuste, através do coeficiente de correlação R^2 (Figura 17). Isto indica um processo químico de adsorção (quimissorção), resultado que é concordante com outros autores para turfas de diferentes origens (Ho e McKay, 1999; Ho, 2000; Ho e McKay, 2004; Bulgariu, Bulgariu e Macoveanu, 2011).

Utilizando-se o *software* Origin 8.0®, foram executadas regressões lineares para cada conjunto de dados e determinadas a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem k_2 e a taxa de adsorção inicial h , para cada elemento, conforme mostra Tabela com os respectivos valores de R^2 (Tabela 12). À medida que a concentração aumenta, a constante de velocidade de adsorção diminui, bem como não há variação significativa da taxa de adsorção inicial h (Ho e McKay, 2000; Ho e McKay, 2004).

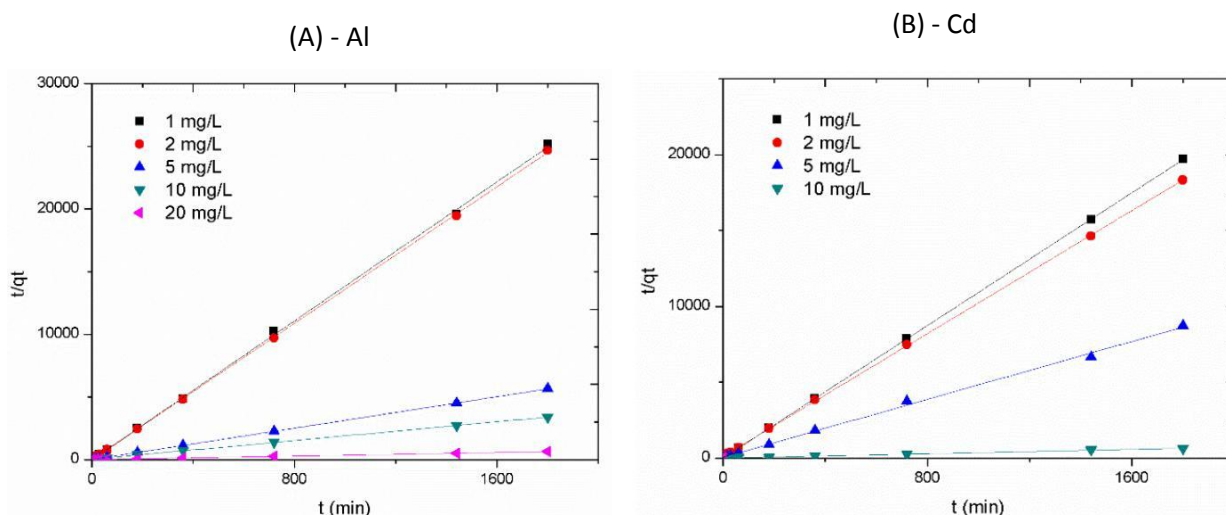
Tabela 12: Resultados obtidos da cinética de adsorção

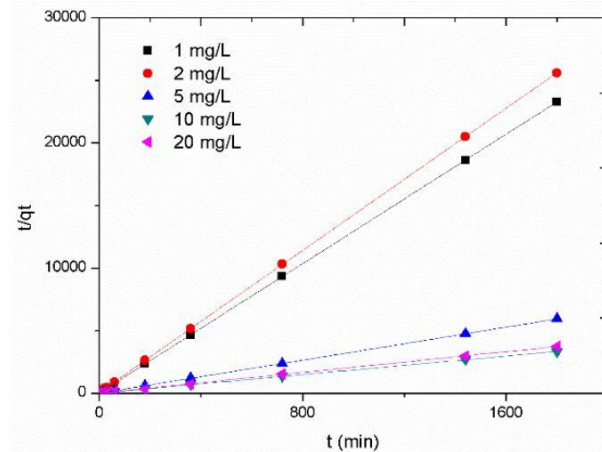
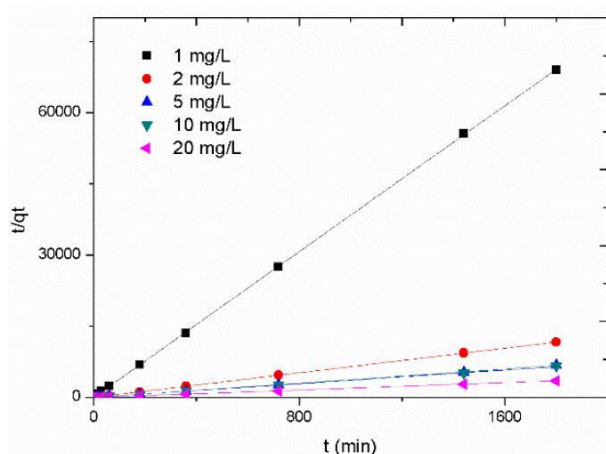
Elemento	Concentração (mg L ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Al	1	15,50	0,08	0,9996
	2	5,72	0,12	0,9999
	5	0,47	0,19	1
	10	0,06	0,07	0,9998
	20	0,08	0,03	0,9975
Cd	1	13,58	0,49	1
	2	0,46	0,02	0,9999
	5	0,17	0,03	0,9982
	10	0,13	0,04	0,9971
	20	-	-	-
Cu	1	0,15	4,24	1
	2	0,14	1,64	1
	5	0,60	0,51	1

	10	1,07	0,20	1
	20	0,97	0,32	0,9995
	1	0,05	46,91	1
	2	0,31	1,91	1
	5	0,53	0,37	0,9995
Ni	10	0,55	0,63	0,9997
	20	1,03	0,59	0,9998
	1	< LD	< LD	1
	2	0,09	13,26	0,9998
	5	0,74	7,49	1
Pb	10	0,38	0,20	0,9998
	20	2,07	0,15	1
	1	0,06	11,88	1
	2	0,30	2,86	1
	5	0,39	0,18	0,998
Zn	10	0,32	0,67	0,9972
	20	-	-	0,9995

Fonte: autoria própria

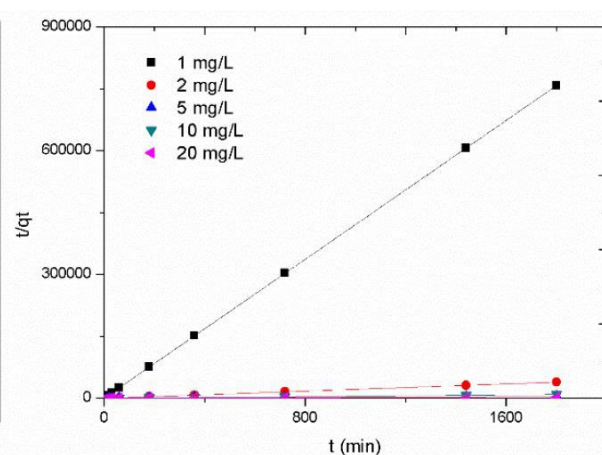
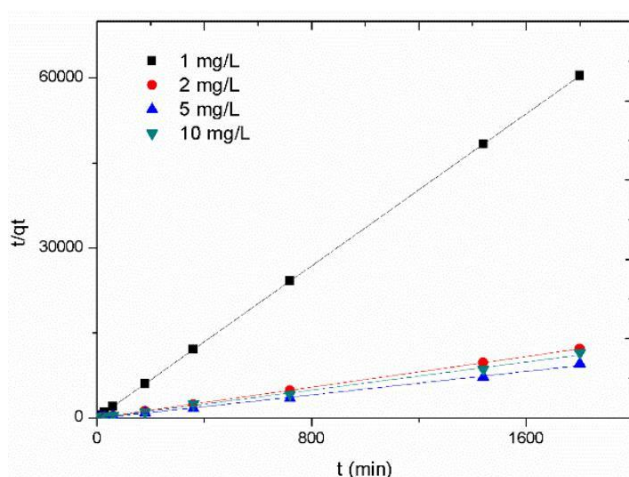
Figura 17: Curvas cinéticas de pseudo-segunda ordem – (A) Al, (B) Cd, (C) Cu, (D) Ni, (E) Pb, (F) Zn





(E) - Pb

(F) - Zn



A quantidade de turfa q_e adsorvida no equilíbrio, obtida experimentalmente e calculada através dos dados obtidos pelo experimento cinéticos encontram-se na Tabela 13. Com exceção do Al na concentração de 1 mg L^{-1} , todos os elementos, em todas concentrações, apresentam um valor de adsorção próximos.

Tabela 13: Quantidade de turfa q_e obtida experimentalmente (equilíbrio) e matematicamente (cinética)

Elemento	Concentração (mg L^{-1})	q_e (mg L^{-1})		Diferença (%)
		Cinética	Equilíbrio	
Al	1	0,072	0,149	51,68
	2	0,146	0,148	1,35
	5	0,638	0,626	1,88

	10	1,066	1,047	1,78
	20	0,568	0,53	6,69
Cd	1	0,189	0,182	3,70
	2	0,205	0,183	10,73
	5	0,428	0,396	7,48
	10	0,566	0,57	0,70
	20	x	x	x
Cu	1	0,154	0,154	0
	2	0,14	0,139	0,71
	5	0,607	0,598	1,48
	10	1,079	1,071	0,74
	20	0,965	0,998	3,31
Ni	1	0,049	0,051	3,92
	2	0,308	0,303	1,62
	5	0,532	0,574	7,32
	10	0,554	0,554	0
	20	1,027	1,049	2,10
Pb	1	0,004	<LD	X
	2	0,091	0,095	4,21
	5	0,741	0,74	0,13
	10	0,377	0,375	0,53
	20	2,072	2,071	0,05
Zn	1	0,059	0,059	0
	2	0,295	0,295	0
	5	0,385	0,421	8,55
	10	0,322	0,3	6,83
	20	0	0	0

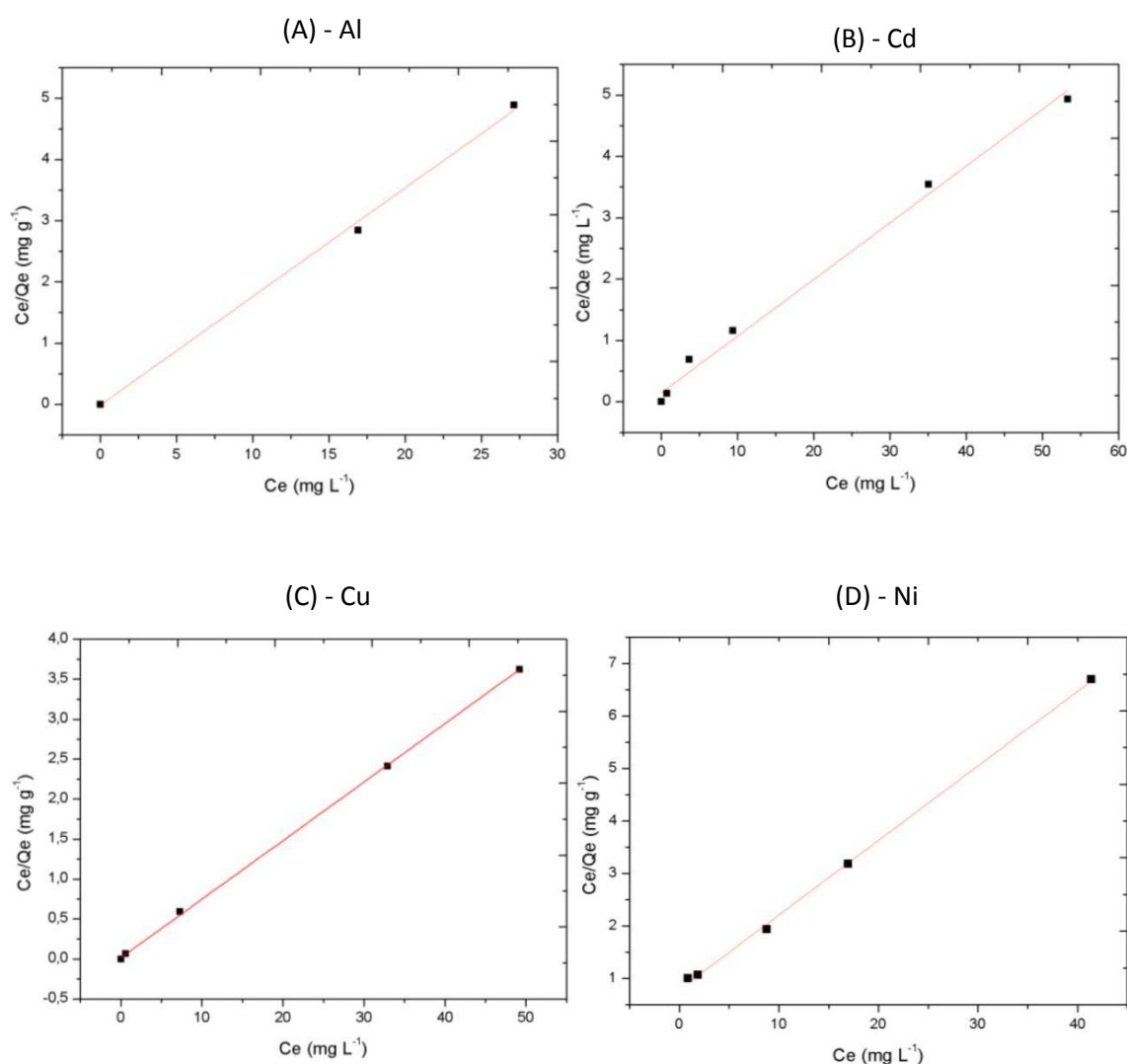
5.4. ISOTERMA DE ADSORÇÃO

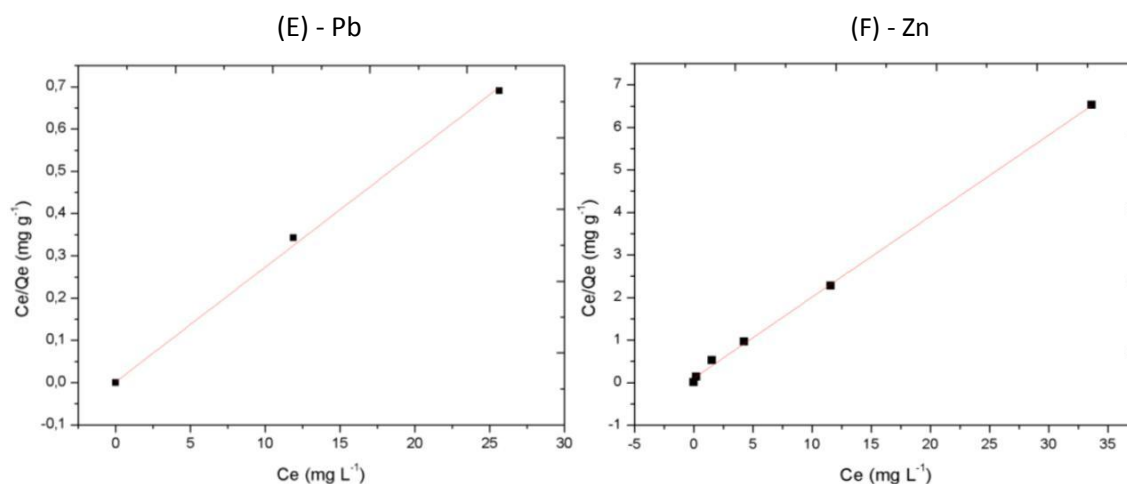
Os parâmetros relacionados à adsorção dos metais foram determinados pelo ajuste dos dados experimentais em três diferentes modelos de isoterma de adsorção: Langmuir, Freundlich e Temkin, observando-se que o melhor ajuste foi obtido para isoterma de Langmuir (Figura 18), com formação de monocamada

homogênea, confirmando novamente resultados observados na literatura para turfas de outras origens (McKay e Porter, 1997; Ho e McKay, 1999; Chen, Hui e McKay, 2001; Ho e McKay, 2004; Bulgariu, Bulgariu e Macoveanu, 2011).

Os parâmetros das isotermas de adsorção foram determinados através da utilização do *software* Origin 8.0®. Verificou-se a qualidade dos ajustes através do coeficiente de correlação (R^2).

Figura 18: Isotermas de adsorção de Langmuir dos metais Al (A), Cd (B), Cu (C), Ni (D), Pb (E), Zn (F) para soluções com concentrações de 1,0, 2,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0, 70,0 mg L^{-1} , contendo 0,1 g de adsorvente, $\text{pH} = 4,5 \pm 0,1$ e temperatura = 21°C .





A capacidade máxima de adsorção q_m e a constante de Langmuir K_L relacionada à energia de adsorção foram apresentadas na Tabela 14. McKay e Porter (1997) conduziram estudo onde Cu possuía maior capacidade de adsorção, seguido de Cd e Zn. O formato das curvas das isotermas mostrou-se linear, indicando que a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido (Do, 1998).

Tabela 14: Capacidade máxima de adsorção (q_m), constante de Langmuir (K_L) e coeficiente de correlação (R^2)

Elemento	q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2
Al	5,64	16,636	0,9986
Cd	10,817	0,630	0,9918
Cu	13,640	4,940	0,9997
Ni	7,04	0,274	0,9796
Pb	36,82	13,928	0,9987
Zn	5,25	5,404	0,9308

Fonte: autoria própria

Como todos valores de R_L calculados encontram-se entre 0 e 1, pode-se afirmar que a formação da isoterma é favorável (Tabela 15):

Tabela 15: Valores calculados de R_L

Concentração (mg L ⁻¹)	Elemento					
	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
1,0	0,056	0,613	0,168	0,784	0,066	0,156
2,0	0,029	0,442	0,091	0,645	0,034	0,084
5,0	0,011	0,240	0,038	0,421	0,014	0,035
10,0	0,006	0,136	0,019	0,266	0,007	0,018
20,0	0,003	0,073	0,010	0,153	0,003	0,009

Fonte: autoria própria

Com a análise da cinética e da isoterma, observa-se a correlação de todos os dados, uma vez que se verifica que há um processo de quimissorção, indicado pela cinética de pseudo-segunda ordem, caracterizando necessariamente a formação de uma monocamada homogênea, indicada pela isoterma de Langmuir.

A elevada presença de alumínio na turfa pode ser explicada não apenas pela composição do solo, mas também pela grande energia de adsorção (K_L) encontrada, indicando que a dessorção desse elemento é mais difícil do que a dos demais metais estudados.

5.5. ENSAIO DE ADSORÇÃO DE COMPETIÇÃO MULTIELEMENTAR

O ensaio de adsorção de competição multielementar foi realizado a fim de determinar-se a preferência de adsorção dos metais de estudo pela turfa em três diferentes concentrações: 0,5, 1,0 e 5,0 mg L⁻¹. A preferência de adsorção para cada concentração encontra-se na Tabela 16 abaixo, com a porcentagem de adsorção indicada através da Figura 19. A preferência de adsorção de Pb pela turfa pode ser justificada pela alta energia de ligação do elemento, indicada através de seu parâmetro K_L . Apesar de o Al possuir valor mais alto dessa energia, a turfa não o adsorveu preferencialmente pelo provável fato de o

adsorvente já ter em sua composição alta concentração, quando comparada aos outros elementos.

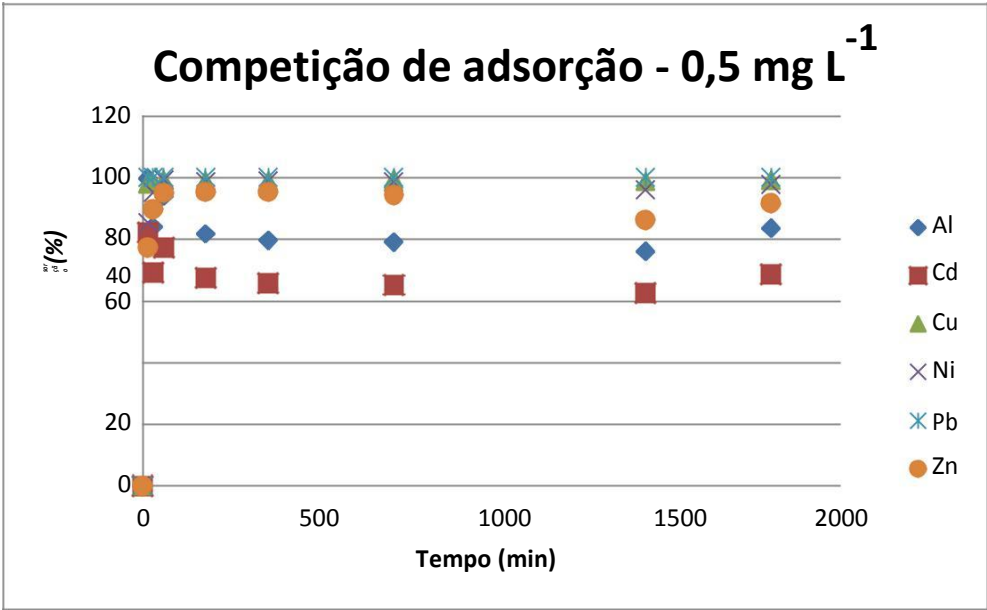
Tabela 16: Preferência de adsorção dos metais em estudo pela turfa em diferentes concentrações

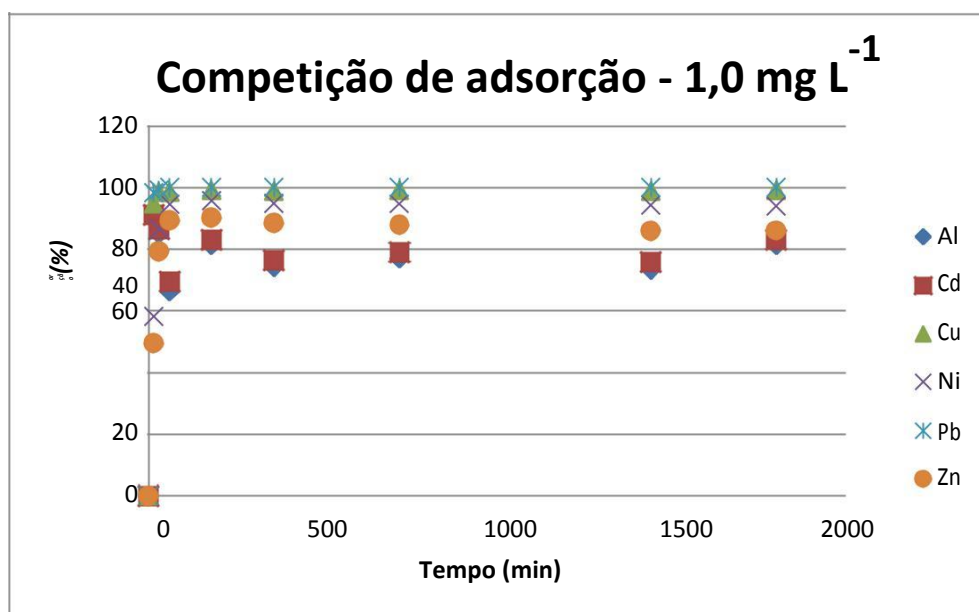
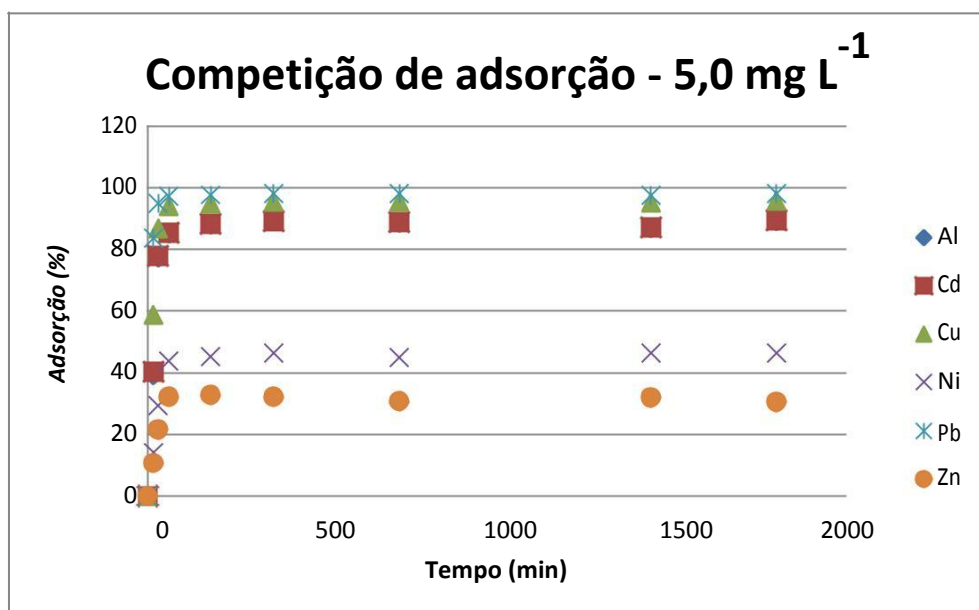
Concentração (mg L ⁻¹)	Preferência de adsorção
0,5	Pb~Cu~Ni>Zn>Al>Cd
1,0	Pb~Cu~Ni>Zn~Cd~Al
5,0	Pb>Cu>Cd~Al>>Ni>Zn

Fonte: autoria própria

Figura 19: Porcentagem de adsorção de cada metal estudado em ensaio de competição multielementar na concentrações (A) 0,5 mg L⁻¹, (B) 1,0 mg L⁻¹ e (C) 5,0 mg L⁻¹

(A) – Concentração 0,5 mg L⁻¹



(B) Concentração 1,0 mg L⁻¹(C) - Concentração 5,0 mg L⁻¹

5.6. ENSAIO DE ADSORÇÃO EM BATELADA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO ATRAVÉS DE TURFA

A Tabela 17 mostra a concentração dos metais encontrada no efluente puro:

Tabela 17: Concentração dos elementos de interesse no efluente puro

Elemento	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Al	197,85
Cd	0,02
Cu	3,65
Ni	0
Pb	3,46
Zn	72,80

Fonte: autoria própria

As porcentagens de retenção pela turfa do efluente com *spike* dos metais de interesse são apresentadas a seguir na Tabela 18:

Tabela 18: Porcentagem de retenção dos metais pela turfa do efluente com *spike* dos metais de interesse

Concentração (mg L^{-1})	Porcentagem de retenção (%)					
	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
<i>Spike</i> 0,5	55,98	78,85	98,35	81,55	99,09	59,59
<i>Spike</i> 1,0	78,78	73,81	98,99	76,77	98,15	57,86
<i>Spike</i> 5,0	93,08	51,67	98,23	56,31	97,69	45,47

Fonte: autoria própria

Observa-se que as maiores porcentagens de adsorção são dos elementos Cu e Pb, o que pode ser explicada pelos altos valores da capacidade máxima de adsorção (q_m) em relação aos outros elementos.

O alumínio apresenta comportamento anômalo, apresentando aumento de adsorção conforme aumenta-se a concentração. Tal comportamento pode ser devido ao fato de a turfa *in natura* apresentar alta concentração do elemento, fazendo com que a mesma, ao atingir o equilíbrio, comece a liberar o elemento à solução.

5.7. ENSAIO DE ADSORÇÃO EM COLUNA DO EFLUENTE DA INDÚSTRIA RECICLADORA DE PLÁSTICO ATRAVÉS DE TURFA

A coluna contendo turfa apresentou as seguintes porcentagens de retenção dos metais (Tabela 19):

Tabela 19: porcentagem de retenção de metais do efluente puro e do efluente com *spike* de metais

Concentração (mg L ⁻¹)	Elemento					
	Al	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn
Efluente puro	100	100	100	100	100	98,82
<i>Spike</i> 0,5	100	100	99,89	99,52	100	97,69
<i>Spike</i> 1,5	100	100	99,94	99,66	100	95,93
<i>Spike</i> 6,5	96,04	100	99,96	99,94	100	81,13
<i>Spike</i> 16,5	75,58	79,04	81,61	82,02	82,30	70,65

Fonte: autoria própria

Observa-se ótima adsorção dos elementos até a concentração com *spike* de 6,5 mg L⁻¹. A adsorção para a concentração com *spike* de 16,5 mg L⁻¹ foi razoável, entretanto ultrapassa os limites de lançamento de efluentes permitidos pelo CONAMA, devido possivelmente à saturação da coluna com turfa.

Deve-se considerar também que as soluções foram sendo percoladas pela coluna sem que a mesma sofresse processo de dessorção dos metais

anteriormente retidos, indicando que a queda na retenção não corresponde apenas ao excesso de metal presente no *spike*, mas também ao fato de a maioria dos sítios de ligação da coluna já estarem preenchidos com metais provenientes das soluções anteriores. Isso mostra que a coluna pode ser reutilizada diversas vezes, ainda que não seja realizado qualquer processo de limpeza da mesma.

6. CONCLUSÕES

A turfa demonstrou-se como ótimo adsorvente dos metais estudados. As características físico-químicas da turfa, conforme mostra a Literatura, demonstraram alta porosidade e afinidade para retenção de metais. Os grupos funcionais encontrados foram: alifático, aromático, éter e hidroxila, fenólico, carboxílico e éter e íons carboxilatos, com presença predominante de grupos alifáticos.

O elemento com maior percentagem e cinética de adsorção foi o Pb, atingindo o equilíbrio em 15 min para baixas concentrações. Verifica-se que não há efeito de massa para o Ni e o Zn, e para o Cu a partir da concentração de 2,0 mg L⁻¹. Os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção indicaram a prevalência da quimissorção com a formação de monocamada homogênea dos elementos estudados sobre a superfície do adsorvente.

A adsorção dos metais do efluente *in natura* foi de 100%. O *spike* de metais no efluente, a fim de verificar-se a eficiência da turfa em adsorver concentrações mais altas, comprovou-se eficiente até concentração de 6,5 mg L⁻¹. Para concentração de 16,5 mg L⁻¹, a adsorção dos metais variou entre 70% e 82%.

A turfa como adsorvente de metais mostrou-se mais eficiente com a utilização da coluna preenchida com turfa em relação ao uso em batelada, mostrando ser uma ótima ferramenta alternativa para o tratamento de metais potencialmente tóxicos de efluentes que contenham este tipo de elemento.

7. REFERÊNCIAS

ABDEL-GHANI, N T; HEFNY, M; EL-CHAGHABY, G A F. Removal of lead from aqueous solution using low cost abundantly available adsorbents. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 4, n. 1, p.67-73, jan. 2007.

ABREU, S.F. Recursos Minerais do Brasil. 2 ed. São Paulo: Ed. Edgar Blucher, 1973. 2 v

AGUIAR, M. R. M. P; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S. Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1145-1154, maio 2002.

AKBAL, F.; CAMCĐ, S.. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, n. 1-3, p.214-222, mar. 2011.

ALDRICH, C; FENG, D. Removal of Heavy Metals from Wastewater Effluents by Biosorptive Flotation. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 10-11, p.1129-1138, jun. 2000.

ALMEIDA, R. N. H. M. et al. Extração de matéria orgânica aquática por abaixamento de temperatura: uma metodologia alternativa para manter a identidade da amostra. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p.208-212, 2003.

ALVES, C. C. O. **Remoção de Aminoácidos Aromáticos de Soluções Aquosas por Adsorvente Preparado de Resíduo Agrícola**. 2012. 225 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Departamento de Faculdade de Farmácia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

ARAÚJO, A. B. Distribuição de metais e caracterização das constantes de troca entre espécies metálicas e frações húmicas aquáticas de diferentes tamanhos moleculares. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p.1103-1107, mar. 2002.

ARAÚJO, G. C.I et al. Effect of acid concentration on closed-vessel microwave-assisted digestion of plant materials. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p.2121-2132, dez. 2002.

ARAÚJO, R. R. L. **Modelagem do Processo de Biossorção de Chumbo Utilizando a Macrófita Aquática *Eichhornia crassipes***. 2011. 105 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Departamento de Engenharia Química, Uiversidade Federal do Pará, Curitiba, 2011.

ASAPO, E. S.; COLES, C. A. Characterization and Comparison of Saprist and Fibrist Newfoundland Sphagnum Peat Soils. **Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering**, v. 11, n. , p.709-718, jul. 2012.

BADMUS, M. A. O.; AUDU, T.O. K.; ANYATA, B. U. Removal of heavy metal from industrial wastewater using hydrogen peroxide. **African Journal of Biotechnology**, v. 6, n. 3, p.238-242, fev. 2007.

BECKER, T.; GABAY, M.; GIAMARCHI, T.. NMR properties of a one-dimensional Cu-O model. **Physical Review B**, v. 62, n. 18, p.12489-12504, nov. 2000. American Physical Society (APS).

BENAZIR, J. F. et al. Bioremediation of chromium in tannery effluent by microbial consortia. **African Journal of Biotechnology**, v. 21, n. 9, p.3140-3143, maio 2010.

BORBA, C. E. **Modelagem da Remoção de Metais Pesados em Coluna de Adsorção de Leito Fixo**. Dissertação de mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, 2006.

BRAGA, B. et. al. Introdução a Engenharia Ambiental. São Paulo; Pretice Hall, 2002. 305 p.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução Nº 430**. 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 03 mar. 2015.

BRASIL. Constituição (2005). Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. **Resolução no 357, de 17 de Março de 2005**.

BRASIL. IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **Tabela 54 - Municípios com coleta e com tratamento de esgoto, segundo as Grandes Regiões e as Unidades da Federação**. 2008. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/populacao/condicaodevida/pnsb2008/Tabelas_pdf/tab054.pdf>. Acesso em: mar. 2015.

BRASIL. MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Água: Um recurso cada vez mais ameaçado**. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/estruturas/sedr_proecotur/_publicacao/140_publicacao09062009025910.pdf>. Acesso em: 03 mar. 2015.

BRASÍLIA. MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO. **Educação Profissional**. 2000. Disponível em: <<http://portal.mec.gov.br/setec/arquivos/pdf/meioambi.pdf>>. Acesso em: 02 mar. 2015.

BROOKS, J. L.; STRUCHTEMEYER, R. A.; ROCK, C. A. Use of Peat for On-Site Wastewater Treatment: II. Field Studies. **Journal of Environmental Quality**, v. 13, n. 4, p.524-530, out. 1984.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J.. Metal Removal from Wastewater Using Peat. **Water Research**, v. 34, n. 16, p.3907-3916, jan. 2000.

BULGARIU, L.; BULGARIU, D.; MACOVEANU, M. Adsorptive Performances of Alkaline Treated Peat for Heavy Metal Removal. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 6, p.1023-1033, 30 mar. 2011.

BULGARIU, L.; ROBU, B.; MACOVEANU, M.. The Pb(II) Sorption from Aqueous Solutions by Sphagnum Moss Peat. **Revista de Chimie**, v. 60, n. 2, p.171-175, fev. 2009.

CAMPOS, M. L. A. M.; BENDO, A.; VIEL, F. C. Métodos de baixo custo para purificação de reagentes e controle da contaminação para a determinação de metais traços em águas naturais. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 5, 2002.

Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Cádmio e seus compostos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cadmio.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.

Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Chumbo e seus compostos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/chumbo.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.

Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Cobre**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/cobre.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.

Cetesb - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Níquel e seus compostos**. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/niquel.pdf>>. Acesso em: 24 fev. 2015.

Cetesb – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo: Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem**. 2009. Disponível em: <<http://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/32/2013/11/variaveis.pdf>>. Acesso em: 28 fev. 2015.

CHEN, B; HUI, C.W; MCKAY, G. Film-Pore Diffusion Modeling for the Sorption of Metal Ions from Aqueous Effluents onto Peat. **Water Research**, v. 35, n. 14, p.3345-3356, out. 2001.

CHENNAKRISHNAN, C *et al.* Water Quality Status of Three Vulnerable freshwater Lakes of Suburban Chennai, India. **Indian Journal of Environment and Ecoplanning**. v. 15, n. 3, p.591-596, 2008.

CHIBA, W.A.C. *et al.* Seasonal study of contamination by metal in water and sediment in a sub-basin in the southeast of Brazil. **Brazilian Journal of Biology**. 2011, vol.71, n.4, p. 833-843.

CHIENG, H. I.; PRIYANTHA, N.; LIM, L. B. L.. Effective adsorption of toxic brilliant green from aqueous solution using peat of Brunei Darussalam: isotherms, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. **RSC Advances**, v. 5, n. 44, p.34603-34615, 2015. Royal Society of Chemistry (RSC).

CLAUDINO, A.. **Preparação de Carvão Ativado a Partir de Turfa e Sua Utilização Na Remoção De Poluentes**. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. Dissertação (Mestrado)

COCOZZA, C et al. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. **Organic Geochemistry**, v. 4, n. 1, p.49-60, jan. 2003.

COUILLARD, Denis. The use of peat in wastewater treatment. **Water Reasearch**, v. 28, n. 6, p.1261-1274, jun. 1994.

COUPAL, B.; LALANCETTE, J.-M. The Treatment of Waste Waters with Peat Moss. **Water Reasearch**, v. 10, p.1071-1076, maio 1976.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 9, p.1061-1085, jun. 2006.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura. Aplicações e Preparação de Amostras**: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores. Porto Alegre: Edipucrs, 2007. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=qPyfKsSP8fUC&oi=fnd&pg=PA6&dq=microscopia+eletronica+de+varredura&ots=PRaL9jiFUK&sig=SuJZ_coFBRA_dv7sai_2A9OWfh4#v=onepage&q=microscopia+eletronica+de+varredura&f=false>. Acesso em: 22 jan. 2015.

DIKICI, H. Adsorption of Divalent Metal Ions on a Herbaceous Peat. **Asian Journal of Chemistry**, v. 21, n. 5, p.3334-3342, 2009.

DISTRITO FEDERAL. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL – DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro – 2010**. 2010. Disponível em: <http://www.dnrm.gov.br/relatorios/amb/Completo_2010.pdf>. Acesso em: dez. 2014.

DO, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. **Series on Chemical Engineering**: Australia. v. 2, 913 p. 1998.

ESTADOS UNIDOS. United States Environmental Protection Agency. **Technical Factsheet on: NICKEL**. 2015. Disponível em: <<http://www.epa.gov/ogwdw/pdfs/factsheets/ioc/tech/nickel.pdf>>. Acesso em: 03 mar. 2015.

ESTADOS UNIDOS. Unites States Environmental Protection Agency. **Drinking Water Contaminants**. 2015. Disponível em: <<http://water.epa.gov/drink/contaminants/#one>>. Acesso em: mar. 2015.

FERNANDES, A.N. et al. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. *J. Hazard. Mater.* v.144, p. 412–419, 2007.

FIGUEIREDO, S.A; BOAVENTURA, R.A; LOUREIRO, J. M. Color removal with natural adsorbents: modeling, simulation and experimental. **Separation and Purification Technology**, v. 20, n. 1, p.129-141, ago. 2000.

FLORIDO, P. L. **Tratamento de Efluente de Refinaria pelo Processo Combinado de Adsorção em Carvão Ativado e Biorreator com Membranas**. 2011. 155 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FOUST, A. S. et al. Princípio das operações unitárias. Guanabara Dois: Rio de Janeiro, 1982.

FRANCHI, J. G.; SÍGOLO, J. B.; LIMA, J. R. B. Turfa Utilizada na Recuperação Ambiental de Áreas Mineradas: Metodologia para Avaliação Laboratorial. **Revista Brasileira de Geociências**, p. 255-262. set. 2003.

FREIRE, R. S. et al. Novas Tendências para o Tratamento de Resíduos Industriais Contendo Espécies Organocloradas. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p.504-511, jan. 2000.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal Of Environmental Management**, v. 92, n. 4, p.407-418, dez. 2008.

FUCHSMAN C. H. 1980. Peat - industrial chemistry and technology. Academic Press, New York, 279pp.

GOVEIA, D. Caracterização Estrutural das Substâncias Húmicas Aquáticas Extraídas dos Rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p.753-758, mar. 2011.

GRATHWOHL, P., 1998, Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Topics in environmental fluid mechanics. Kluwer Academic Publishers, Norwell, Massachusetts, USA.

GUPTA, B. S. et al. Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p.954-960, abr. 2008.

HAMDAOUI, O. et al. Sorption of malachite green by a novel sorbent, dead leaves of plane tree: Equilibrium and kinetic modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 143, n. 1-3, p.73-84, set. 2008.

HAN, R.. Characterization and properties of iron oxide-coated zeolite as adsorbent for removal of copper(II) from solution in fixed bed column. **Chemical Engineering Journal**, v. 149, n. 1-3, p.123-131, jul. 2009.

HASAN, Syed Hadi; SRIVASTAVA, Preeti. Batch and continuous biosorption of Cu²⁺ by immobilized biomass of *Arthrobacter* sp. **Journal of Environmental Management**, v. 90, n. 11, p.3313-3321, ago. 2009.

HASAN, S.H.; SRIVASTAVA, P.; TALATA, M.. Biosorption of lead using immobilized *Aeromonas hydrophila* biomass in up flow column system: Factorial design for process optimization. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, n. 1-3, p.312-322, maio 2010.

HO, Y. S. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, n. 3, p.735-742, 15 fev. 2000.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **Process Biochemistry**, v. 34, n. 5, p.451-465, jul. 1999.

HO, Y. S.; MCKAY, G.. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solution by Peat. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 158, n. 1, p.77-97, out. 2004.

HOLT, M. S. "Sources of Chemical Contaminants and Routes into the Freshwater Environment", *Food and Chemical Toxicology*, v.38, 2000. pp. 21-27.

HUANG, G. Adsorptive Removal of Copper Ions from Aqueous Solution Using Cross-linked Magnetic Chitosan Beads. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. 2009, v.17, n.6, pp 960-966.

HUAT, B. B. K. et al. **Geotechnics of Organic Soils and Peat**. Leida: Crc Press, 2014. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=TBzIAgAAQBAJ&pg=PR4&lpg=PR4&dq=HUAT+2014+PEAT&source=bl&ots=dn4ZaBe4n8&sig=Q1Sy9wSesWkL8VWAc1D6yVDeH5g&hl=pt-BR&sa=X&ved=0CGUQ6AEwCWoVChMI4PKLofGAxwIVy6MeCh21UAVm#v=onepage&q=HUAT 2014 PEAT&f=false>>. Acesso em: abr. 2014.

INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DO ESTADO DE SÃO PAULO. Estudo das possibilidades de aproveitamento de tufa no Estado de São Paulo. São Paulo, IPT, 1979 (Relatório 12.761).

INTERNATIONAL PEATLAND SOCIETY. **Global Peat Resources by**

Country. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/global-peat-resources-country>>. Acesso em: 27 set. 2014.

INTERNATIONAL PEATLAND SOCIETY. **Peatlands and Climate**

Change. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/global-peat-resources-country>>. Acesso em: 27 set. 2014.

INTERNATIONAL PEATLAND SOCIETY. **Tropical Peatlands**. Disponível em: <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat/global-peat-resources-country>>. Acesso em: 27 set. 2014.

ITALY. Food and Agriculture Organization of the United States. **Tables from the country profile of Brazil**. 2015. Disponível em: <http://www.fao.org/nr/water/aquastat/countries_regions/BRA/Tables.htm>. Acesso em: 02 mar. 2015.

IGWE, J. C., ABIA, A. A. A bioseparation process for removing heavy metals from waste water using biosorbents“. **African Journal of Biotechnology**, vol. 12, n. 5, 2006, 167-1179.

JERÔNIMO, Carlos Enrique de Medeiros. **Estudo de Técnicas para o Tratamento Alternativo de Efluentes Oleosos Oriundos da Industrialização da Castanha de Caju**. 2010. 148 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

JOOSTEN, H.; CLARKE, D. **Wise Use of Mires and Peatlands**: Background and Principles Including a Framework for Decision-Making. Saarijärvi: International Mire Conservation Group And International Peat Society., 2002. Disponível em: <http://www.imcg.net/media/download_gallery/books/wump_wise_use_of_mires_and_peatlands_book.pdf>. Acesso em: mar. 2014.

KALMYKOVA, Yuliya; STRÖMVALL, Ann-margret; STEENARI, Britt-marie. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 1, p.885-891, abr. 2008.

KAWAMOTO, M. S.; PEREIRA, S. F. P. Estudo Químico Da Concentração Total De Fe, Mn, Zn E Cu Presentes Em Sedimentos De Margem Da Região Da Volta Grande Do Rio Xingu - Pará. **Revista Científica da UFPA**. 2008

KOIVULA, M. P. et al. Sorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), As(III) to peat, and utilization of the sorption properties in industrial waste landfill hydraulic barrier layers. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, n. 1, p.345-352, maio 2009.

KOŁODYŃSKA, D. Iminodisuccinic acid as a new complexing agent for removal of heavy metal ions from industrial effluents. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, n. 1, p.277-288, out. 2009.

KRUMINS, J. et al. Comparative Study of Peat Composition by using FT-IR Spectroscopy. **Materials Sciences and Applied Chemistry**. Vol.26, 2012, pp.106-114.

LAMIM, A. P. B. et al. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**, p. 18-234. abr. 2001.

LEE, S.-J. et al. Immobilization of Lead from Pb-Contaminated Soil Amended with Peat Moss. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p.1-6, ago. 2013.

LENS, Piet N. et al. Direct treatment of domestic wastewater by percolation over peat, bark and woodchips. **Water Research**, v. 28, n. 1, p.17-26, jan. 1994.

LEWINSKY, A. A. **Hazardous Materials and Wastewater**. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2007.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. New York, Boca Raton, London e Tokyo: CRC Press, 1996.

MCKAY, Gordon; PORTER, John F.. Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 69, n. 3, p.309-320, jul. 1997.

MIERZWA, José Carlos. **O Uso Racional e o Reúso como Ferramentas para o Gerenciamento de Águas e Efluentes na Indústria: Estudo de Caso da Kodak Brasileira**. 2002. 367 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

MOSCOFIAN, A. S. de O. **Filossilicatos de Magnésio e Sílicas Mesoporosas Organofuncionalizados para o Uso na Remoção de Corantes Industriais**, Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, 2009.

NAJAFIA, M.; ROSTAMIANB, R.; RAFATIB, A. A. Chemically modified silica gel with thiol group as an adsorbent for retention of some toxic soft metal ions from water and industrial effluent. **Chemical Engineering Journal**, v. 168, n. 1, p.426-432, mar. 2011.

ORSI, M. C V. L. **Aplicação do Processo Eletrolítico no Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Recuperação de Filmes Plásticos Pós-Consumo**. 2014. 127 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Bauru, 2014.

PEDROTTI, A. et al. Relação entre atributos físicos, mineralogia da fração argila e formas de alumínio no solo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 27, n. 1, p.01-09, 2003.

PERA-TITUS, M. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 47, n. 4, p.219-256, fev. 2004.

PETRONI, S. L. G.; MUNITA, C. S. Adsorção de Zinco e Cádmio em Colunas de Turfa. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p.477-481, nov. 1999.

PRIGIONE, V. et al. Chromium removal from a real tanning effluent by autochthonous and allochthonous fungi. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 11, p.2770-2776, jun. 2009.

PUTTAIAH, E. T.; KIRAN, B. R. (2008). Heavy metals transport in a sewage fed lake of Karanataka, India. The 12th World Lake Conference, 347-354.

QAISER, S.; SALEEMI, A. R.; UMAR, M. Biosorption of lead from aqueous solution by *Ficus religiosa* leaves: Batch and column study. **Journal Of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p.998-1005, jul. 2009.

ROBALDS, A.; KLAIVINS, M.; DREIJALTE, L. Sorption of thallium(I) ions by peat. **Water Science And Technology**, v. 68, n. 10, p.2208-2213, nov. 2013.

ROMÃO, L. P. C. et al . Structure and properties of brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo , v. 18, n. 4, p. 714-720, 2007 .

RUBINGER, C. F. **Seleção de Métodos Biológicos para a Avaliação Toxicológica De Efluentes Industriais**. 2009. 71 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de PÓs - Graduação em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, A. S. F. Characterization of effluents through a typical plastic recycling process: An evaluation of cleaning performance and environmental pollution. **Resources, Conservation And Recycling**, v. 145, n. 2, p.159-171, jun. 2005.

SEPTHUM, C. et al. An adsorption study of Al(III) ions onto chitosan. **Journal of Hazardous Material**, v. 148, n. 1-2, p. 185-191, set. 2007

SETTI, A. A. **Introdução ao gerenciamento de Recursos Hídricos**. 2. ed. Brasília: Agência Nacional de Energia Elétrica, 2001. 226 p.

SILVA, A. S. **Avaliação da capacidade de remoção de saxitoxinas por diferentes tipos de carvão ativado em pó produzidos no Brasil**. 2005. 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2005.

SILVA, N. do S. L. L. **Estudo da partição dos metais Cu(II), Pb (II) e Cd (II) entre aquáticos simulados**. Dissertação de mestrado em química analítica, UFMA, 2000.

SILVA, S. C. Metais no Meio Ambiente. Portal de Ecologia Aquática. 2013. Disponível em:

<http://ecologia.ib.usp.br/portal/index.php?option=com_content&view=article&id=125&Itemid=420> Acesso em dez. 2013.

SINGH, A.; KUMAR, D.; GAUR, J. P. Continuous metal removal from solution and industrial effluents using *Spirogyra* biomass-packed column reactor. **Water Research**, v. 46, n. 3, p.779-788, jan. 2012.

SOYLAK, M.; ERDOGAN, N. Copper(II)–rubeanic acid coprecipitation system for separation–preconcentration of trace metal ions in environmental samples for their

flame atomic absorption spectrometric determinations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, n. 2, p.1035-1041, 21 set. 2006.

SPOSITO, Garrison. Derivation of the Freundlich Equation for Ion Exchange Reactions in Soils. **Soil Science Society Of America Journal**, v. 44, n. 3, p.652-654, 1980.

SUBRAMANYAM, B.; DAS, A.. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil. **International Journal of Environmental Science Technology**, v. 6, n. 4, p.633-640, set. 2009.

ULMANU, M. et al. Batch Chromium(VI), Cadmium(II) and Lead(II) Removal from Aqueous Solutions by Horticultural Peat. **Water, Air & Soil Pollution**, v. 194, n. 1-4, p.209-216, out. 2008.

VAN GEEL, P J; PARKER, W J. Estimating the water budget effluent for a peat filter treating septic tank in the field. **Journal Of Hidrology**, v. 271, n. 1-4, p.52-64, fev. 2003.

VASQUES, Andressa Regina. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

VIRARAGHAVAN, T; A AYYASWAMI. Batch studies on septic tank effluent treatment using peat. **Canadian Journal Of Civil Engineering**, v. 16, n. 2, p.157-161, 1989.

YADLA, S. V.; SRIDEVI, V.; LAKSHMI, M. V. V. C. A Review on Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solution. **Journal Of Chemical, Biological And Physical Sciences: Section D: Environmental Sciences**, v. 2, n. 3, p.1585-1593, jun. 2012.

YEH, T. Y.; CHOU, C C; PAN, C T. Heavy metal removal within pilot-scale constructed wetlands receiving river water contaminated by confined swine operations. **Desalination**, v. 249, n. 1, p.368-373, nov. 2009.