



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

ISADORA SOUZA VIEIRA

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $CD_2^+$ ,  $HG_2^+$  E  $PB_2^+$   
EM TURFA –  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO EM  
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS**

---

Londrina  
2013

**ISADORA SOUZA VIEIRA**

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $CD_2^+$ ,  $HG_2^+$  E  $PB_2^+$   
EM TURFA –  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO EM  
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS**

Dissertação apresentada Universidade  
Estadual de Londrina para obtenção do Título  
de Mestre em Química.

Orientador: Profa. Dra. Maria Josefa Santos  
Yabe.

Londrina  
2013

## Ficha Catalográfica

, Isadora Souza Vieira

Sorção e dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em turfa – um estudo para aplicação em remediação de solos contaminados. Londrina, PR, 2013. 82 p.

Dissertação (Mestrado)  
dual de Londrina.

— Universidade Estadual  
Departamento de Química

1. Turfa 2. Modelo de Freundlich-Langmuir 2. Sorção 3. Dessorção 4. Metais tóxicos I. Universidade Estadual de Londrina. Departamento de Química . II. Sorção e dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em turfa – um estudo para aplicação em remediação de solos contaminados.

**ISADORA SOUZA VIEIRA**

**SORÇÃO E DESSORÇÃO DE  $CD^{2+}$ ,  $HG^{2+}$  E  $PB^{2+}$  EM  
TURFA –  
UM ESTUDO PARA APLICAÇÃO EM  
REMEDIAÇÃO DE SOLOS CONTAMINADOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Mestrado em Química da Universidade Estadual de Londrina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Maria Josefa Santos  
Yabe  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Profa. Dra. Cristine Elizabeth A. Carneiro  
Universidade Estadual de Londrina - UEL

---

Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi  
Universidade Federal do Paraná - UFPR

Londrina, 13 de outubro de 2013.

*“Aos meus pais, minha avó Vita, minhas irmãs e ao meu namorado Osmar pela amizade,  
amor, dedicação e incentivo a tudo que realizo.”*

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Universidade Estadual de Londrina, por tornar possível minha formação.

Ao Prof. Dr. Marco Grassi e à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Cristine Carneiro por fazerem parte deste momento de conquista.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Josefa Santos Yabe, pela paciência, compreensão, participação e principalmente pela amizade durante todo o percurso do trabalho.

Aos meus pais e minha avó, maiores incentivadores, por todo amor e experiência compartilhados, sendo grandes exemplos de ética, profissionalismo e talento.

Às minhas irmãs, Inara e Estela, por todas as conversas e palavras sinceras que sempre me fazem rir.

Ao meu namorado, pelo apoio incansável, paciência inesgotável e piadas incontroláveis que me fizeram tantas vezes esquecer dos momentos difíceis.

Aos meus queridos amigos, Jeferson e Carol, minha segunda família, que em todos os pontos da minha vida colaboraram de uma forma ou de outra, com minha formação de caráter.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Flaveli Aparecida de Souza Almeida, por ter me apresentado este projeto e compartilhado seus conhecimentos.

Aos meus colegas e amigos dos grupos LEEAA e DIA, que por tantas vezes demos risadas e passamos momentos de stress juntos.

Ao Prof. Dr. Taufik Abrão do Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Estadual de Londrina, pelo auxílio indispensável neste trabalho.

# Resumo

O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de sorção e dessorção dos íons metálicos Cd, Pb e Hg pela turfa, assim como suas propriedades físicas e químicas, com vistas à sua utilização em processos de remediação de ambientes contaminados. Foram realizados experimentos de ponto de carga zero, granulometria, capacidade de troca catiônica e quantidade de matéria orgânica presente na turfa. Também foram construídas isotermas de sorção e dessorção para amostras de turfa retiradas em profundidades de 0–10, 10–20 e 20–30 cm. A quantidade de matéria orgânica aumentou com a profundidade: 63,18%, 64,95% e 67,95%, respectivamente. As isotermas foram construídas a partir de concentrações iniciais na faixa de 0,5 a 30,0 meq L<sup>-1</sup> para Cd(II), Pb(II) e Hg(II), e ajustadas para o modelo de Freundlich–Langmuir. Além da elevada capacidade de sorção para os três metais, mais de um tipo de sítio de sorção pode ser observado, demonstrando que a turfa pode promover interações em sítios específicos, além da interação eletrostática. A matéria orgânica pode estar representando um papel importante nos processos sortivos, considerando a dispersão homogênea dos metais na fase sólida, observada nas micrografias de microscopia eletrônica de varredura. Os valores dos índices de histerese foram próximos de 1,0, indicando que os processos dessorativos são pouco prováveis. A turfa é portanto um material com alto potencial de aplicação em remediação de solos contaminados com metais.

**Palavras-chave:** Turfa; Modelo de Freundlich-Langmuir; Sorção; Dessorção; Metais tóxicos

# Abstract

The aim of the present study was to evaluate the sorption and desorption capacity of peat for some metals (Cd, Hg and Pb), as well as its physical and chemical properties, with a view to its use for remediation of contaminated environments. The following material characteristics were determined: point of zero charge, particle size, cation-exchange capacity, and organic matter content. Sorption and desorption isotherms were constructed for peat samples taken at depths of 0–10, 10–20, and 20–30 cm. The organic matter content increased with the depth: 63.18%, 64.95%, and 67.95%, respectively. The isotherms were obtained for Cd(II), Pb(II) and Hg(II) at initial concentrations ranging from 0.5 to 30.0 meq L<sup>-1</sup>, and then fitted to the Freundlich–Langmuir model. The availability of interaction sites having different binding energies was revealed, apart from high sorption capacity of peat for all three metals, thereby demonstrating that this material can promote specific interactions besides electrostatic (non-specific) ones. The organic matter probably plays an important role in sorption processes, considering homogeneous dispersion of the metals in the solid phase, which can be confirmed by scanning electron microscopy. The hysteresis index values were close to 1.0, indicating that desorption processes are unlikely to occur. Therefore, peat appears to be a material with high application potential for remediation of metal-contaminated soils.

**Keywords:** Peat; Modeling; Sorption; Desorption; Toxic Metals

# Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>15</b>
2.1	Turfa . . . . .	15
2.1.1	Aplicações . . . . .	16
2.2	Matéria Orgânica . . . . .	17
2.2.1	Interações Entre Substâncias Húmicas, Íons Metálicos e Componentes Orgânicos . . . . .	20
2.3	Turfeiras e Sua Classificação . . . . .	21
2.3.1	Classificação Ecológica e Geológica . . . . .	21
2.3.2	Ocorrência no Brasil . . . . .	23
2.4	Métodos de Remediação de Solos . . . . .	25
2.5	Processos de Sorção e Dessorção . . . . .	26
2.5.1	Sorção de Íons Metálicos pela Turfa . . . . .	28
2.5.2	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) . . . . .	28
2.5.3	Ponto de Carga Zero (PCZ) . . . . .	29
2.6	Isotermas . . . . .	30
2.6.1	Isoterma de Freundlich . . . . .	32
2.6.2	Isoterma de Langmuir . . . . .	33
2.6.3	Isoterma de Langmuir–Freundlich . . . . .	34
2.7	Propriedades dos Íons Metálicos Tóxicos . . . . .	35

<b>3</b>	<b>Objetivos</b>	<b>36</b>
3.1	Geral . . . . .	36
3.2	Específicos . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Materiais e métodos</b>	<b>37</b>
4.1	Descrição da Área de Estudo e Coleta das Amostras . . . . .	37
4.2	Preparo das Amostras . . . . .	38
4.3	Materiais . . . . .	38
4.4	Reagentes e Padrões . . . . .	38
4.5	Equipamentos e Condições Experimentais . . . . .	38
4.6	Caracterização da Turfa . . . . .	39
4.6.1	Determinação do Teor de Umidade . . . . .	39
4.6.2	pH . . . . .	40
4.6.3	Matéria Orgânica . . . . .	40
4.6.4	Granulometria . . . . .	41
4.6.5	Capacidade de Troca Catiônica (CTC) . . . . .	41
4.6.6	Ponto de Carga Zero (PCZ) . . . . .	42
4.6.7	Quantificação dos Íons Metálicos Livres . . . . .	42
4.6.8	Energia Dispersiva por MEV . . . . .	43
4.7	Experimentos de Sorção . . . . .	43
4.8	Experimentos de Dessorção – Derivação da equação . . . . .	44
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>46</b>
5.1	Caracterização da Turfa . . . . .	46
5.2	Estudos de Sorção e Dessorção . . . . .	55
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>75</b>
<b>7</b>	<b>Perspectivas</b>	<b>76</b>
	<b>Referências</b>	<b>77</b>

# Lista de Figuras

2.1	Representação da estrutura de Ácido Húmico . . . . .	16
2.2	Modelo bidimensional para a estrutura dos ácidos úmicos apud (RAUEN, 2005)	19
2.3	Classificação das turfas pelo grau de humificação - escala visual de von Post (STANEK; SILC, 1977) . . . . .	22
2.4	Classificação dos diferentes tipos de isoterma de sorção segundo Brunauer, Demis e Teller (1940), em solução aquosa. . . . .	31
2.5	Isotermas de sorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de Giles (GILES et al., 1960) . . . . .	32
4.1	Imagem de satélite (google earth) da turfeira de Tamarana com coordenadas geográficas 23°09'06" S e 45°49'09" W . . . . .	37
5.1	Determinação do ponto de carga zero (PCZ) para as amostras de turfa, nas forças iônicas 0,002, 0,02 e 0,2 mol L <sup>-1</sup> , a partir do cruzamento de curvas de titulação potenciométrica. . . . .	48
5.2	Espectros de energia dispersiva por microscopia eletrônica de varredura (MEV).	51
5.3	Micrografias de MEV das amostras de 0–10 cm. . . . .	52
5.4	Micrografias de MEV das amostras de 10–20 cm. . . . .	53
5.5	Micrografias de MEV das amostras de 20–30 cm. . . . .	54
5.6	Diatomácea em amostras de turfa por MEV. . . . .	55
5.7	Isotermas de sorção e dessorção de Cd <sup>2+</sup> em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm. . . . .	57
5.8	Isotermas de sorção e dessorção de Pb <sup>2+</sup> em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm. . . . .	58
5.9	Isotermas de sorção e dessorção de Hg <sup>2+</sup> em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm. . . . .	59
5.10	Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de Cd <sup>2+</sup> a 30 meq L <sup>-1</sup> sobre a turfa. . . . .	64

5.11 Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de $\text{Pb}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa. . . . .	65
5.12 Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de $\text{Hg}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa. . . . .	66
5.13 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Cd}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm. . . . .	67
5.14 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Cd}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 20–30 cm. . . . .	68
5.15 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Pb}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm. . . . .	69
5.16 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Pb}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 20–30 cm. . . . .	70
5.17 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Hg}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm. . . . .	71
5.18 Micrografias de MEV após sorção de $\text{Hg}^{2+}$ a $30 \text{ meq L}^{-1}$ sobre a turfa: 20–30 cm. . . . .	72

# Lista de Tabelas

4.1	Condições experimentais – ICP-MS . . . . .	39
4.2	Programação do sistema de reação por microondas . . . . .	43
5.1	Classificação textural das amostras de turfa (média (desvio padrão), n=3) . . .	46
5.2	Parâmetros físicos e químicos das amostras de turfa. . . . .	47
5.3	Concentração média de alguns elementos na turfa a partir da digestão ácida (mg kg <sup>-1</sup> ) – (média (desvio padrão), n=3). . . . .	49
5.4	Concentração de alguns elementos na turfa a partir da extração com água (mg kg <sup>-1</sup> ) – (média (desvio padrão), n=3). . . . .	50
5.5	Parâmetros de sorção de Cd <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> e Hg <sup>2+</sup> em amostras de turfa; K (L meq <sup>-1</sup> ) e b (meq kg <sup>-1</sup> ), e índices de histerese relativos aos processos de dessorção. . .	60
5.6	Resultados dos estudos de sorção do Cd <sup>2+</sup> em amostras de turfa (média (desvio padrão), n=2). . . . .	61
5.7	Resultados dos estudos de sorção do Pb <sup>2+</sup> em amostras de turfa (média (desvio padrão), n=2). . . . .	62
5.8	Resultados dos estudos de sorção do Hg <sup>2+</sup> em amostras de turfa (média (desvio padrão), n=2). . . . .	63

# 1 Introdução

À medida que são desenvolvidas novas tecnologias e produtos, crescem também os problemas ligados à poluição ambiental, principalmente por íons metálicos, tornando a recuperação de áreas contaminadas uma das principais inquietações mundiais. A poluição de solos provoca a sua degradação, o que pode levar a um declínio de suas funções principais: produção de biomassa e reciclagem de nutrientes, afetando seus ecossistemas (HERNANDEZ; GUTIERREZ-GINES; PASTOR, 2012).

Metais não são biodegradáveis e tendem a se acumular nos organismos vivos provocando distúrbios e doenças variadas, relacionados à alta reatividade dos íons metálicos com o sistema enzimático humano, impossibilitando que o ciclo metabólico ocorra de forma natural (ALLOWAY, 1995; HUNT; OLEJNIK; SPRANDO, 2012). Nos últimos anos, uma série de estudos científicos, e o próprio histórico dos passivos existentes, têm sido utilizados como uma importante ferramenta no desenvolvimento de novas tecnologias de remediação.

A matéria orgânica do solo é constituída principalmente por substâncias húmicas (SH). Sua estrutura, rica em grupos funcionais oxigenados, confere elevada capacidade de sorção de íons metálicos e moléculas orgânicas polares. A real estrutura das SH não está totalmente elucidada e por isso continua sendo muito estudada na comunidade científica (ALVAREZ-PUEBLA; VALENZUELA-CALAHORRO; GARRIDO, 2006; FERREIRA et al., 2004; SAAB; MARTINETO, 2007).

A turfa, um material rico em matéria orgânica, é originada da sedimentação da areia, lodo e argila oriundos dos terrenos a montante, e da decomposição de vegetais que crescem nas bordas da região alagada onde é encontrada (HERNANDEZ; GUTIERREZ-GINES; PASTOR, 2012). Sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso e altamente polar, com alta capacidade de sorção e troca de cátions. Sua forte atração pela maioria dos cátions metálicos em solução deve-se, principalmente, ao elevado teor de substâncias húmicas (ácido húmico e fúlvico) na matéria orgânica. Tem sido empregada na remoção de contaminantes orgânicos do solo, como os agrotóxicos, na remoção de íons metálicos do solo e da água, e como barreira na remoção de petróleo em água (GUERIN et al., 2002).

Muitos processos físicos, químicos e biológicos estão sendo usados para remediar solos contaminados. Tais processos atuam removendo ou estabilizando o contaminante, podendo

ocorrer *in situ* (que atuam no próprio local onde houve a contaminação) ou *ex situ* (quando o material contaminado é removido ou escavado, no caso de solos, para tratamento em outro local com técnicas apropriadas) (SPARKS, 2003).

A alta capacidade de complexação dos íons metálicos com as SH pode ser estudada a partir de isotermas de sorção e dessorção. O termo sorção foi introduzido por McBain (MCBAIN, 1909), e descreve a transferência seletiva de uma espécie química para a superfície e/ou interior de um sólido ou líquido, sendo um termo geral muito utilizado para caracterizar os processos de adsorção e absorção (BRADL, 2004). Uma vez sorvidas à superfície das partículas do solo, as moléculas ou íons podem ser liberados para a solução através de processos denominados dessorção. De grande importância, a intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, com implicações para a mobilidade da espécie e para a contaminação ambiental. Em alguns casos, a sorção é reversível, em outros, apenas parte da espécie sorvida retorna à solução do solo (BROWN; GILL; ALLEN, 2000).

Um experimento para determinar as características de sorção deve sempre ser seguido de experimentos de dessorção. Juntas, isotermas de sorção e dessorção mostram se a sorção é reversível, ou total ou parcialmente irreversível (ESSINGTON, 2004).

O modelo de Freundlich é usado com grande frequência, sendo sua equação empírica baseada na sorção em superfícies heterogêneas, com uma ocupação exponencial dos sítios ativos (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011). Este modelo é conhecido por se adequar melhor para determinadas faixas de concentração do sorvato em solução quando comparado a outros modelos (BAXTER et al., 2001). Um segundo modelo, proposto por Langmuir (1918) (LANGMUIR, 1918), considera que a sorção ocorre em monocamada sobre superfícies homogêneas, considerando que todas as espécies são sorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios de interação. Outros modelos consideram a existência de mais de dois sítios de sorção (VARGAS et al., 2011). Um desses modelos é o modelo duplo de Langmuir–Freundlich, proposto neste trabalho, que determina a capacidade máxima de sorção e a constante de equilíbrio de Langmuir–Freundlich para uma dada interação na interface sólido/solução. Para cálculos apropriados das constantes de sorção do modelo de Langmuir–Freundlich é indicado o uso de ajuste não-linear, utilizando o MatLab 7.10.0(R2010A).

Os estudos de sorção e dessorção por meio de isotermas é útil na caracterização de materiais como a turfa, através da aplicação de modelos de ajuste e as constantes de sorção e dessorção, quanto à capacidade de sorção. Desta forma, é possível definir o potencial de remediação do material em situações de contaminação por íons metálicos.

## 2 Revisão Bibliográfica

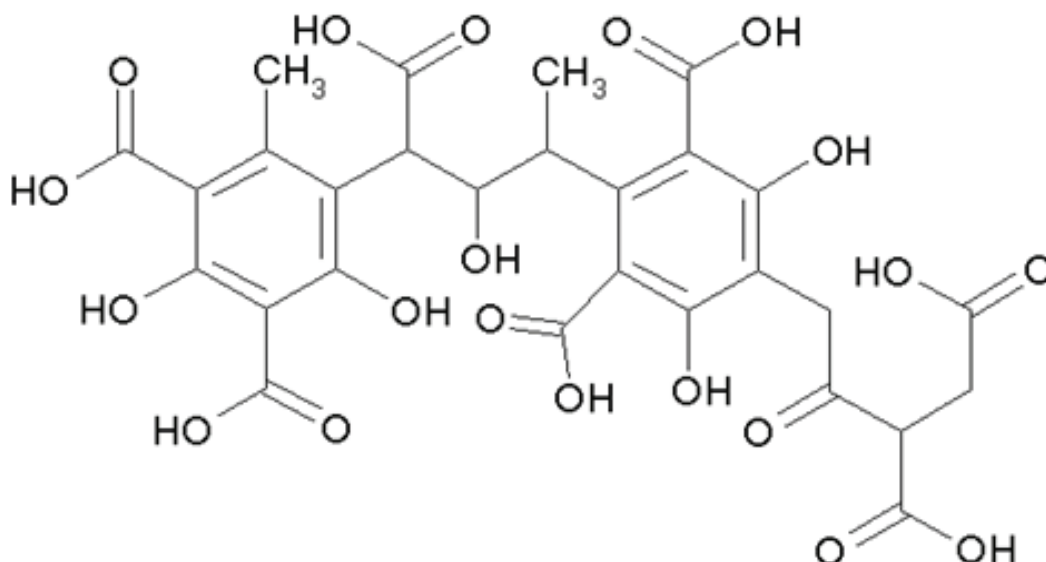
### 2.1 Turfa

A turfa é uma substância fóssil, orgânica e mineral, em geral de idade halocênica (11 mil anos), originada da sedimentação da areia, lodo e argila oriunda dos terrenos à montante, e da decomposição de vegetais que crescem emergindo ou sobrenadando na água e a contribuição das plantas existentes nas bordas da região alagada onde é encontrada tais como em áreas alagadiças como várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres. Trata-se de um biólito, depósito sedimentar desenvolvido a partir de processos biológicos. A conversão de matéria vegetal em turfa é um processo cuja continuação, por alterações diagenéticas ou metamórficas, conduz à formação de linhito, carvão e antracito (GOVEIA et al., 2013)

Sob a denominação técnica de biomassa, a turfa também pode ser definida como um solo rico em matéria orgânica (MO), de coloração variável entre o marrom escuro e o preto, de consistência branda quando molhada e tenaz quando seca. Sob o ponto de vista físico-químico, é um material poroso e altamente polar, com alta capacidade de sorção e troca de cátions. Sua forte atração pela maioria dos cátions metálicos em solução deve-se, principalmente, ao elevado teor de substâncias húmicas. Essas substâncias, também conhecidas como macromolécula, são ricas em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de sorção dos íons metálicos em solução. A Figura 2.1 apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido húmico (AH), no qual podem ser observados os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos (adaptado de SCHNITZER, 1993 apud RAUEN, 2005).

Segundo Couillard (COUILLARD, 1994), estudos microscópicos revelam que litotipos de turfa menos decompostos (fibrosos) apresentam porosidade próxima a 95% e área superficial específica de até  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

Do ponto de vista físico-químico, as substâncias húmicas presentes na turfa são as responsáveis pela elevada capacidade de sorção para íons metálicos de transição e moléculas orgânicas polares. A turfa é um material quimicamente complexo, constituído por quatro grupos principais: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carboidratos (principalmente celulose e proteínas) e



**Figura 2.1:** Representação da estrutura de Ácido Húmico

ligninas (substâncias polifenólicas, a exemplo dos ácidos húmicos). Normalmente lignina e celulose são os constituintes majoritários; o teor de substâncias húmicas é função direta do grau de decomposição uma vez que elas não existem naturalmente nas plantas vivas e são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica.

Para Stevenson (STEVENSON, 1994), a capacidade de troca catiônica (CTC) das substâncias húmicas encontra-se entre os maiores valores já obtidos para materiais naturais; e pode variar entre 500 a 1200  $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  para os ácidos húmicos ( $\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  de solo seco, equivalente a  $\text{meq}/100 \text{ g}$ ). Estas características se refletem em importantes propriedades destas substâncias como agentes quelantes e agregadores de partículas do solo, bastante desejáveis para aplicação agrícola, por permitir pronta infiltração de fluidos, penetração de raízes e retenção de nutrientes.

### 2.1.1 Aplicações

As principais aplicações da turfa dividem-se entre combustíveis, na geração de gases, como condicionador de solos e, mais recentemente, em processos ambientais de remediação de áreas contaminadas, e tratamento de águas residuárias.

O uso da turfa como combustível ocorre na geração de eletricidade em pequenas e médias centrais termoelétricas ou na geração de calor na indústria e em domicílios (ABREU, 1973). As formas energéticas convencionais são: turfa moída, extrudada ou em briquetes. O poder calorífico superior da turfa com umidade entre 50 e 55% varia de 2000 a 3000  $\text{kcal kg}^{-1}$  para a turfa seca ao ar, com umidade entre 25 e 50%, é de aproximadamente 3500  $\text{kcal kg}^{-1}$  e para briquetes, com umidade entre 10 e 15%, de 4400  $\text{kcal kg}^{-1}$ . Na gaseificação, devido ao alto

teor de voláteis (60 a 70%), considera-se a turfa mais fácil de gaseificar do que o carvão. No processo, a turfa produz 3,2 vezes mais metano que o carvão, com baixo teor de enxofre (0,2 a 0,4%), e o dobro do teor de nitrogênio, o que implica em mais amônia como subproduto da gaseificação (ELETROBRAS, 1993).

Por ser considerada excelente fonte de matéria orgânica para fertilizar e melhorar as propriedades do solo, a turfa encontra sua maior aplicação na agricultura e na jardinagem. Dentre as várias formas de utilização agrícola, a turfeira depois de drenada é preparada para receber culturas como solo agrícola, é empregada sob a denominação de fertilizante orgânico simples como fonte de matéria orgânica, é comercializada como fertilizante organo-mineral, como fonte de matéria orgânica enriquecida de nutrientes minerais. Também tem sido utilizada como matéria prima na preparação de compostos, como veículo para microorganismos inoculantes de sementes de leguminosas, entre outras aplicações. Além das elevadas capacidades de retenção de água e troca de cátions, o poder tampão da turfa é indicado entre as propriedades mais importantes do material para essas aplicações. A turfa propicia um maior poder tampão ao solo prevenindo contra mudanças bruscas de pH, prejudiciais aos microorganismos e às raízes das plantas (KIEHL, 1985).

Nos últimos anos, a turfa tem sido amplamente estudada como alternativa tecnológica de utilização de adsorvente de baixo custo aplicado ao tratamento de águas e efluentes. Suas características polares e de alta porosidade fazem da turfa um material com as propriedades adequadas para a remoção de matéria orgânica, óleos, nutrientes e íons metálicos tóxicos de águas residuárias (COUILLARD, 1994).

## 2.2 Matéria Orgânica

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

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

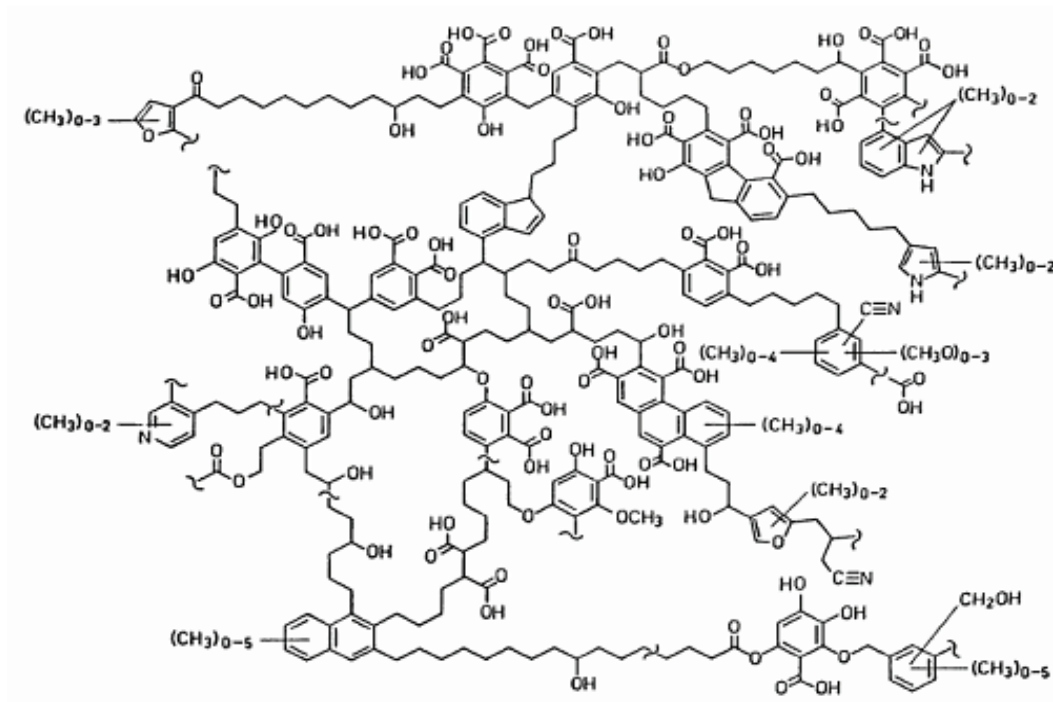
As SH podem ser classificadas de acordo com a solubilidade em meio aquoso: ácido húmico, insolúvel em meio ácido e solúvel em meio alcalino; ácido fúlvico, solúvel em meio alcalino e em meio ácido e humina, insolúvel em ambos os meios. Os ácidos fúlvicos possuem maior solubilidade, pois diferentemente dos ácidos húmicos, têm uma estrutura molecular menor, contendo um número maior de grupamentos ácidos (LÓPEZ et al., 2012).

No solo a estabilidade química do carbono ocorre com a formação de SH, por meio de um processo genericamente denominado humificação, que pode ser estudado usando-se a concentração de radicais livres do tipo semiquinonas, determinados por meio da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) (BALDOTTO, 2006).

Estruturalmente, as três frações húmicas são similares, mas diferem em massa molar e conteúdo de grupos funcionais. Nesse contexto, observou-se que os ácidos fúlvicos possuem a menor massa molar, menos carbono e nitrogênio e tem o mais alto conteúdo de grupos funcionais possuidores de oxigênio ( $\text{CO}_2\text{H}$ , OH, CO) por unidade de massa que as outras duas frações húmicas. A estrutura química e propriedades da fração humina parecem ser similares àquelas dos ácidos húmicos. A insolubilidade da humina pode ser proveniente de ter sido firmemente adsorvida ou ligada a constituintes inorgânicos do solo. A resistência à degradação microbiana dos materiais húmicos parece também ser em grande parte devido à formação de complexos metálicos e/ou argilo-orgânicos estáveis (SCHNITZER; KHAN, 1978).

Devido à natureza heterogênea e complexa das SH pouco se sabe sobre sua estrutura química e apresentam-se como moléculas polidifusas com elevada massa molar. Possuem alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio na forma de carboxilas, hidroxilas fenólicas e carbonilas. Suas características moleculares podem variar de acordo com a idade ou origem do material (RAUEN, 2005; ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000). A real estrutura das SH ainda não está totalmente definida e por isso continua sendo muito estudada na comunidade científica (SAAB; MARTIN-NETO, 2007; ALVAREZ-PUEBLA; VALENZUELA-CALAHORRO; GARRIDO, 2006; FERREIRA et al., 2004). A Figura 2.2 (apud (RAUEN, 2005)) apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido húmico, onde podem ser observados os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos.

As SH podem ser divididas, conforme sua afinidade com água, em: hidrofílicas, constituídas principalmente por carboidratos neutros ou ácidos de origem microbiana e derivados de plantas; e hidrofóbicas formadas por cadeias carbônicas longas, alifáticas e ricas em polifenóis oriundos principalmente da oxidação da lignina e da celulose. Contudo, as SH não são exatamente polímeros, podendo ser consideradas moléculas pequenas ligadas por forças hidrofóbicas, que são facilmente separadas, quando tratadas com ácidos orgânicos (BASTOS et al., 2005).



**Figura 2.2:** Modelo bidimensional para a estrutura dos ácidos úmicos apud (RAUEN, 2005)

Outra propriedade importante das SH é a capacidade de interagir com a maioria dos íons metálicos para formar complexos com diferentes estabilidades e características estruturais. Esta capacidade é devido à grande quantidade de grupos funcionais contendo oxigênio, incluindo carboxila, hidroxila fenólica e carbonila (STEVENSON, 1982). As SH também interagem com óxidos, hidróxidos, minerais e compostos orgânicos para formar compostos que são solúveis ou insolúveis em água, com diferentes estabilidades químicas e biológicas.

Um melhor entendimento das propriedades funcionais e estruturais das SH pode auxiliar significativamente na compreensão de mecanismos responsáveis pela complexação, redução, mobilização ou imobilização de íons metálicos tóxicos, pesticidas, e outros compostos químicos tóxicos, assim como compreender o ciclo de carbono no solo (FERREIRA et al., 2004).

As SH são os principais componentes da matéria orgânica do solo, representando 2/3 do carbono orgânico. Regulam um grande número de situações, como por exemplo, a sorção de compostos de origem antropogênica. São constituintes orgânicos presentes em solos, turfas, sedimentos e ecossistemas aquáticos. Como atuam sobre as condições químicas e físicas do solo, um melhor entendimento das propriedades funcionais e estruturais das SH podem auxiliar significativamente na compreensão de mecanismos responsáveis pela complexação, redução, mobilização ou imobilização de íons metálicos tóxicos, pesticidas, e outros compostos químicos tóxicos no solo (FERREIRA et al., 2004; MARTIN-NETO; ANDRIULO; TRAGHETTA, 1996).

Uma boa turfa deve ter pelo menos 40% de MO e 30% de água, ou no mínimo 60% de MO, na base de material seco a 110°C. Na turfa podem ser encontradas várias formas de matéria orgânica: a humificada, que sofreu decomposição completa e se encontra estabilizada ou até mesmo carbonizada, a parcialmente humificada e a matéria orgânica pura, recentemente incorporada pelas plantas que vegetam turfeiras, constituída principalmente de raízes.

### 2.2.1 Interações Entre Substâncias Húmicas, Íons Metálicos e Componentes Orgânicos

Devido a suas características estruturais, as SH podem interagir com íons metálicos e compostos orgânicos, como pesticidas, herbicidas e hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) presentes no ambiente (ROSA; ROCHA; FURLAN, 2000). A dinâmica e os mecanismos das interações entre SH e moléculas orgânicas, dependem tanto das propriedades físico-químicas das primeiras, tais como: tipos de grupamentos funcionais, distribuição de cargas, dimensões, forma e configuração molecular, características estruturais e funcionais, solubilidade e polaridade, assim como, das características químicas das segundas (RAUEN, 2005). Nos solos, os principais mecanismos envolvidos na adsorção de moléculas orgânicas pela matéria orgânica (MO) dos solos e sedimentos são: troca de cátions (moléculas orgânicas carregadas positivamente), formação de pontes de hidrogênio, interação de Van der Waals, troca de ligantes, transferência de cargas e formação de ligações covalentes (TAVARES et al., 1996).

Segundo Piccolo (PICCOLO; CONTE; CAZZOLINO, 2001) são as forças intermoleculares que determinam a conformação estrutural das SH e a complexidade de múltiplas interações não covalentes que controlam e regulam sua atividade no ambiente. Dentre as características das SH que governam a sua reatividade nos sistemas naturais, destaca-se a participação em reações redox (SPOSITO, 1989). Estas reações, que normalmente ocorrem em solos, estão diretamente ligadas ao processo de acumulação e reatividade da matéria orgânica humificada. O Fe(III) é reduzido a Fe(II) por grupo quinona oxidado presente no AH. Este processo é essencial à nutrição celular, uma vez que este elemento é assimilado na forma reduzida (BALDOTTO, 2006). É também este mecanismo que ajuda a traçar o destino e a permanência de poluentes orgânicos e inorgânicos no ambiente, determinando a mobilização e a retenção de íons metálicos tóxicos e hidrocarbonetos. Os grupos funcionais quinonas presentes em concentração elevada nas substâncias húmicas são os principais responsáveis pela atividade redox dos AH.

## 2.3 Turfeiras e Sua Classificação

Foram criadas inúmeras classificações para turfa, baseadas em características topográficas e geomorfológicas, na vegetação de superfície, em propriedades químicas, origem botânica, processo genético e características químicas. As classificações mais relevantes para a pesquisa em questão, levam em consideração as características físicas e químicas da turfa por focar sua potencialidade como material sorvente.

Normalmente as turfas são classificadas sob a ótica de decomposição da matéria orgânica que a constitui. O modelo mais frequente utilizado foi desenvolvido por Lennart von Post, geólogo sueco do início do século XX, no qual a turfa é classificada em uma escala visual de 10 pontos, após um teste de campo denominado *squeezing*, que consiste em espremer à mão uma amostra fresca e molhada, e observar o aspecto do material que flui entre os dedos e do que fica retido – ela se enquadra em um dos estágios que vai da mais incipiente decomposta (H1) até aquela totalmente decomposta (H10), conforme pode ser observado na figura 2.3 (STANEK; SILC, 1977).

A escala de humificação de von Post é internacionalmente conhecida e utilizada, todavia foi idealizada para as turfeiras das zonas climáticas do Hemisfério Norte. A sua aplicação às turfeiras tropicais deve ser feita com ressalvas e alguns cuidados, já que estas encontram-se em estágio avançado de decomposição considerando o clima tropical a que estão expostas.

Turfeiras brasileiras foram classificadas por Abreu (ABREU, 1973) em duas categorias: as constituídas por gramíneas, ciperáceas e outras plantas de pântano, e as constituídas por algas ou sapropelitos, de aspecto lamoso e praticamente desprovidas de restos de plantas superiores. Este autor considera nossas turfeiras como "ordinárias" para fins energéticos.

### 2.3.1 Classificação Ecológica e Geológica

A literatura internacional apresenta uma profusão de termos para descrever as características e os ambientes formadores das turfas, oriundos, em sua maioria, do Hemisfério Norte, área do planeta que melhor reúne condições para a formação e preservação deste bem mineral (SHOTYK, 1988).

Shotyky enfatiza ainda, a questão hidrológica ao considerar dois tipos principais de turfeiras na classificação ecológica:

- Turfeiras ombrotróficas, aquelas cuja vegetação de origem foi alimentada exclusivamente por águas de precipitação (chuva);
- Turfeiras minerotróficas (reotróficas de Moore) aquelas cuja vegetação de origem esteve

GRAU DE HUMIFICAÇÃO	CARACTERÍSTICAS	COR DA ÁGUA QUE FLUI ENTRE OS DEDOS	FRAÇÃO DA TURFA QUE FLUI ENTRE OS DEDOS	RESTA NA MÃO			
				FORMA	ESTRUTURA VEGETAL		
H1	sem decomposição	incolor	não passam sólidos entre os dedos	não tem aspecto gelatinoso	estrutura vegetal nitidamente reconhecível	Fibrosa	
H2	muito pouco decomposta	ligeiramente castanha					
H3	fracamente decomposta	castanha fraca					
H4	decomposta fracamente	muito castanha					
H5	decomposta	líquido bem escuro	poucos sólidos fluem	apresenta aspecto gelatinoso	ainda poucos restos vegetais reconhecíveis	Hêmica	
H6	bem decomposta		passa 1/3 do volume				
H7	fortemente decomposta		passa a metade do volume	fica na mão resíduos de fibras, raízes, etc	restos vegetais muito pouco reconhecíveis	Sáprica	
H8	muito fortemente decomposta		passa 3/5 do volume				
H9	quase integralmente decomposta		passa quase tudo				
H10	completamente decomposta		flui integralmente entre os dedos	sobra muito pouco ou quase nada nas mãos			

**Figura 2.3:** Classificação das turfas pelo grau de humificação - escala visual de von Post (STANEK; SILC, 1977)

sob influência de águas provenientes dos limites externos à bacia de acumulação, e/ou subterrâneas.

A julgar pelos depósitos de carvão descritos em associação com sedimentos glaciais, fluviais, leques aluviais, eólicos e mesmo vulcanoclásticos, a turfa pode ocorrer nos mais variados ambientes sedimentares terrestres.

Pesquisadores definem que os principais locais propícios à formação e acúmulo de turfa são os com feições geomorfológicas deprimidas. Os mais importantes depósitos mundiais originam-se em planícies relativamente planas e sobrepõem-se a sedimentos costeiros, lacustrinos, fluviais e deltaicos. Consideradas as premissas básicas climáticas para acumulação da turfa, o ambiente sedimentar é grandemente responsável por peculiaridades intrínsecas dos depósitos, como forma, dimensões, quimismo e associações litológicas (LYONS; ALPERN, 1989).

Um dos principais fatores ambientais a condicionar a formação e as características de um depósito de turfa é o nível do lençol freático. Segundo Rahmani (RAHMANI; FLORES, 1984), o desenvolvimento vertical de um depósito pressupõe a elevação constante do freático; esta ascensão é particularmente facilitada em turfeiras ombrotólicas. Contrariamente, se as condições ambientais conduzirem ao rebaixamento do freático, tem-se a degradação dos leitos mais superficiais das turfadas podendo-se chegar ao caso extremo de destruição completa de um depósito motivado por longos períodos de seca. Para a geração de um depósito de carvão, a turfeira tem que ser "afogada" e/ou rapidamente soterrada por sedimentos clásticos.

### 2.3.2 Ocorrência no Brasil

No Brasil, a turfa é um recurso mineral encontrado em todo o território brasileiro. O Projeto Turfa realizado pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM) em 1980, localizou importantes reservas de turfa na faixa litorânea do país (FRANCHI et al., 2004).

De acordo com um levantamento recente realizado por Franchi et al. (2004), o Brasil possui uma reserva de turfa medida em 209 milhões de metros cúbicos. Além disso, ao longo do seu território, são indicados mais 422 milhões de metros cúbicos e inferidos mais 460 milhões de metros cúbicos em reservas de turfa.

No passado, a turfa começou a ser explorada no Brasil durante a II Guerra Mundial, período de maior carência de combustível, tendo sido utilizada em mistura com o carvão mineral pela Estrada de Ferro Central do Brasil (hoje Rede Ferroviária Federal), e em algumas fábricas no Rio de Janeiro e São Paulo, em substituição à lenha. Nessa época foram exploradas principalmente as turfeiras do Vale do Paraíba, da baixada de Campos e da restinga de Cabo Frio (ABREU, 1973).

Na década de 70, a exploração da turfa para fins energéticos no Brasil foi sugerida por Abreu (1973) como uma atividade de horizontes estreitos, tendo sua aplicação restrita a pequenos empreendimentos em vista do seu valor energético limitado pelo ônus da secagem do material e do volume limitado de suas jazidas.

A partir de 1979, com o final da crise do petróleo, a turfa brasileira começou a ser objeto de programas sistemáticos de pesquisas geológicas, principalmente pela CPRM - Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - em várias regiões do país. Após 1984, observa-se uma interrupção nos trabalhos dessas pesquisas. Mesmo assim, pesquisas de utilização da turfa como combustível tiveram prosseguimento, realizadas, dentre outros, pelo IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas (ELETROBRAS, 1993).

A produção de turfa brasileira para aplicação agrícola teve início no final da década de 80, quando a CESP – Companhia Energética de São Paulo – iniciou a lavra de um módulo de 50 ha de uma turfeira localizada no distrito de Eugênio de Melo em São José dos Campos (SP). Na ocasião, o propósito inicial da CESP era produzir turfa para fins energéticos. No entanto, problemas de dimensionamento do mercado local e das reservas da turfeira fizeram com que a empresa vendesse sua produção ao setor agrícola e em seguida abandonasse o projeto e repassasse os direitos minerários à EUCATEX MINERAL (OLIVEIRA, 2001). A empresa segue a exploração da turfeira de Eugênio de Melo para produção de condicionador de solo a base de turfa.

A possibilidade de aplicação da turfa brasileira em processos de despoluição vem chamando a atenção dos produtores nacionais nos últimos anos pela chegada ao mercado brasileiro de produtos importados com características semelhantes às da turfa nacional e custo bem mais elevado, sendo comercializados para aplicações em processos de remediação de áreas contaminadas, principalmente em acidentes com vazamentos de combustíveis. É o caso de produtos como o Peat Sorb, produzido a partir de musgo canadense pela Zorbit Technologies Inc., o qual já foi utilizado pela Petrobrás no desastre ecológico ocorrido em janeiro de 2000, causado pelo vazamento de 1,29 milhões de litros de óleo combustível de um oleoduto da Petrobrás que liga a REDUC – Refinaria de Duque de Caxias – à Ilha D'Água na Baía de Guanabara (RJ). Na ocasião, o uso do produto canadense para absorver o óleo chegou a ser noticiado na imprensa. No entanto, devido ao seu alto custo no mercado nacional, pouco material pode ser aplicado em relação ao grande volume de óleo a ser removido (PETRONI; PIRES; MUNITA, 2004).

Com relação à utilização da turfa brasileira no tratamento de efluentes contaminados por íons metálicos tóxicos, as aplicações nessa área têm sido limitadas a trabalhos de pesquisa na maioria das vezes com o enfoque voltado ao estudo do fenômeno de sorção dos íons metálicos em solução (SANTOS, 1998; LAMIN et al., 2001; PETRONI; PIRES; MUNITA, 2001,

2004; FRANCHI et al., 2004). A segmentação geográfica que norteou a maioria dos programas prospectivos da década de 1970 induziu os técnicos da CPRM a classificarem as turfeiras brasileiras em parálicas e límnicas, de acordo com classificação geográfica estabelecida por Alpern (apud (LIMA et al., 1982)).

Deste modo, para Lima et al. (1982), que estudou as turfeiras da faixa costeira entre os estados da Bahia e Sergipe, bem como para Moraes (1981), que estudou a turfeira de Ceará-Mirim (RN), os depósitos da região podem ser classificados como:

- Turfeiras parálicas: aquelas originadas sob influência predominantemente marinha graças ao desenvolvimento de cordões litorâneos em função de oscilações glácio-eustáticas. Compreendem as turfeiras mais importantes da região;
- Turfeiras límnicas: aquelas originadas sob influência predominantemente continental, devido ao isolamento de lagoas nas planícies de inundação de rios; são normalmente, muito localizadas, imaturas e com elevados teores de cinzas.

Genericamente, aqueles autores afirmam pertencer ao primeiro grupo grande parte das turfeiras litorâneas brasileiras e, ao segundo, aquelas mais interiores, normalmente associadas a planícies de inundação de rios meandrantas e/ou anastomosados, caso da turfeira aqui estudada.

## 2.4 Métodos de Remediação de Solos

Muitos processos físicos, químicos e biológicos estão sendo usados para remediar solos contaminados. Tais processos atuam removendo ou estabilizando o contaminante. A estabilização não reduz a quantidade do poluente, mas pode alterar suas propriedades químicas facilitando seu sequestro ou sorção, diminuindo os riscos ao ambiente (SHEORAN; SHEORAN; POONIA, 2011).

Existem as técnicas de remediação denominadas *in situ*, com atuação no próprio local onde houve a contaminação, e as *ex situ*, na qual o material contaminado é removido, ou escavado no caso de solos, para tratamento em outro local com técnicas apropriadas. Temos como exemplos de técnicas *in situ* a biodegradação, lavagem (geralmente utilizando surfactantes), vitrificação (solidificação do contaminante através de corrente elétrica), isolamento ou contenção pela instalação de barreiras subterrâneas, e a fitorremediação (ALI; KHAN; SAJAD, 2013). Como exemplo de técnicas *ex situ*, temos os tratamentos térmicos, incorporação a outros materiais como o asfalto, solidificação/estabilização, extração química e os *landfarming*, onde o material é retirado, transportado e depositado em área preparada para realizar algum outro tipo de tratamento (SPARKS, 2003).

Geralmente, os métodos físicos e químicos têm limitações como alto custo, trabalho intensivo, alterações irreversíveis nas propriedades do solo e perturbação da microflora do solo nativo. Métodos químicos também podem criar problemas de poluição secundária. Portanto, a pesquisa é necessária para desenvolver rentáveis, eficientes e amigáveis métodos de remediação ambiental para descontaminação de solos poluídos por íons metálicos.

## 2.5 Processos de Sorção e Dessorção

O termo sorção descreve a transferência seletiva de uma espécie química (íons metálicos, por exemplo) para a superfície e/ou interior de um sólido ou líquido, sendo um termo geral muito utilizado para caracterizar os processos cujos mecanismos de retenção dos íons são desconhecidos. Consiste em três processos importantes: adsorção, precipitação de superfície e fixação (APAK, 2002).

A adsorção ocorre do acúmulo bidimensional da matéria na interface sólido-água e é compreendida primariamente em termos de interações intermoleculares entre as fases sólida e solutos (SPOSITO, 1984). Essas ligações são compreendidas por diferentes fases: primeiro por reações de complexação de superfície, que são basicamente complexação de esfera interna entre o íon metálico e os respectivos grupos funcionais de superfície; em segundo, as interações eletrostáticas, nas quais os íons metálicos formam complexos de esfera externa a uma certa distância da superfície; e em terceiro, a expulsão hidrofóbica de complexos metálicos contendo solutos orgânicos altamente não polares (MCBRIDE, 1994). O fenômeno de adsorção pode ainda ser dividido em duas classes distintas: física (fisissorção) e química (quimissorção) (ANNADURAI; LING; LEE, 2008).

A quimissorção é assim denominada porque neste processo ocorre efetiva troca de elétrons entre o sólido e a espécie adsorvida, ocasionando as seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície sólida e irreversibilidade. Este tipo de adsorção é favorecido por uma diminuição de temperatura e também por um aumento de pressão (ANNADURAI; LING; LEE, 2008). Na quimissorção ocorre a complexação de esfera interna, na qual o íon metálico está ligado diretamente a um oxigênio da superfície (BRADL, 2004). Já a fisissorção, constitui o princípio da maioria dos processos de purificação e separação. É um fenômeno reversível no qual se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície adsorvente. As forças atuantes na adsorção física são idênticas às forças de coesão, as forças de Van der Waals, que operam nos estados líquido, sólido e gasoso, nos quais a natureza do adsorvente não é alterada. Estes tipos de reação atingem rapidamente o equilíbrio (ANNADURAI; LING; LEE, 2008), envolvendo processos de complexação de esfera externa, no qual uma molécula de água pode estar entre a superfície e o íon metálico (BRADL, 2004).

A adsorção é geralmente aplicada para remoção de espécies químicas dissolvidas, como, por exemplo, íons metálicos e uma variedade de substâncias orgânicas, principalmente matéria orgânica recalcitrante de lixiviados, passíveis de serem adsorvidos em matrizes sólidas adequadas (AZIZ et al., 2004).

O modelo de complexação de superfície é capaz de descrever o comportamento de adsorção para concentrações muito baixas de cátions, mas não é capaz de descrever as curvas de adsorção obtidas a partir de concentrações mais elevadas. No primeiro caso, a curva pode ser descrita pela isoterma de Langmuir, na qual a capacidade de saturação de adsorção é atingida. No segundo caso, um aumento contínuo e sem saturação da superfície é observada, sendo melhor representada por uma isoterma de Freundlich. Para explicar este comportamento um modelo de precipitação de superfície tem sido desenvolvido, considerando reações de precipitação, além de reações de adsorção na superfície. Este modelo representa um processo de sorção de multicamadas ao longo de uma superfície de hidróxido recém formada, que é causada pela adsorção na superfície de um metal e inclui a formação de uma fase superficial, a chamada solução sólida (ROBERTSON; LECKIE, 1997).

O terceiro e principal mecanismo de sorção é a fixação ou absorção, a qual envolve a difusão de uma espécie em fase aquosa na fase sólida. Como a superfície de precipitação, a absorção é de natureza tridimensional. Os íons metálicos, que são especificamente adsorvidos por argilominerais e óxidos metálicos, podem difundir-se nas estruturas de rede destes minerais. Os íons metálicos se fixam nos espaços dos poros da estrutura mineral (difusão de estado sólido) (STRAWN; SPARKS, 1999).

O processo de sorção, que geralmente é rápido, e depois desacelera até atingir a fase de equilíbrio, pode ser dividido em três fases. A primeira fase está associada com a difusão dos compostos à superfície do sorvente; a segunda fase, conhecida como a difusão de partículas, é um processo mais lento devido à difusão do soluto nos poros internos, microporos, ou vasos capilares do sorvente; e a terceira fase é a sorção do soluto na superfície interna do sorvente através da ação de mecanismos controlados, onde ocorre uma absorção rápida (FERNÁNDEZ-BAYO; NOGALES; ROMERO, 2008).

Uma vez sorvidas à superfície das partículas do solo, as moléculas ou íons podem ser liberados para a solução através de processos denominados dessorção. De grande importância, a intensidade da dessorção reflete o grau de reversibilidade do processo sortivo, com implicações para a mobilidade do composto e para a contaminação ambiental. Em alguns casos, a sorção é reversível. Em outros, apenas parte do composto sorvido retorna à solução do solo, dando origem ao fenômeno denominado histerese (VIDAL; SASTRE; RAURET, 2007; ABAT; MCLAUGHLIN, 2012).

Os processos de sorção e dessorção contribuem ainda para a compreensão da retenção

destes compostos pelos coloides do solo, que normalmente controlam o movimento de íons metálicos e processos de transformação no ambiente (INOUE et al., 2006). A sorção e a desorção de contaminantes no solo e partículas do solo são os principais determinantes da mobilidade e da biodisponibilidade destas espécies no ambiente. Um experimento para determinar as características de sorção deve sempre ser seguido de experimentos de desorção. Juntas, isotermas de sorção e de desorção mostram se a sorção é reversível ou, ao contrário, total ou parcialmente irreversível (ESSINGTON, 2004).

### 2.5.1 Sorção de Íons Metálicos pela Turfa

Os íons metálicos têm alta capacidade de complexação com substâncias húmicas, e isto se deve à presença, em grande quantidade, de grupos funcionais oxigenados presentes. A afinidade das ligações entre as substâncias húmicas e os metais pode variar de fracas forças de atração à formação de ligações coordenadas altamente estáveis.

A interação do metal com os grupos funcionais ocorre preferencialmente nos sítios capazes de formar complexos mais fortemente ligados, aqueles que formam ligações coordenadas e estruturas quelantes (anéis). A formação das ligações mais fracas vai ocorrendo à medida que os sítios mais fortes vão ficando saturados (PETRONI; PIRES; MUNTA, 2004).

De uma maneira geral, nos estudos realizados, as variáveis mais importantes levadas em consideração têm sido a eficiência da remoção para diferentes tipos de metal, condições de tratamento da turfa, influencia do pH, além de aspectos cinéticos e termodinâmicos relacionados ao fenômeno de sorção dos íons metálicos.

Estudos mostram que a eficiência da remoção dos íons metálicos pode ser aumentada quando aplicado um tratamento prévio, geralmente ácido, às turfás. Em um estudo realizado com turfás brasileiras, foi verificado um aumento de mais de cinco vezes na eficiência de remoção de íons metálicos tóxicos quando da utilização das turfás ativadas por tratamento ácido, em comparação com a turfa *in natura*. Além da ativação dos pontos de sorção das turfás, foi verificada a eliminação de cátions metálicos que poderiam estar previamente sorvidos nas mesmas (FRANCHI et al., 2004).

### 2.5.2 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) é a quantidade de cátions que um solo, ou alguns de seus constituintes, pode adsorver ou trocar a um pH específico, em geral pH 7,0. No solo, a CTC resulta do equilíbrio de suas cargas elétricas, que são resultantes das substituições isomórficas e podem influenciar fortemente determinadas propriedades físico-químicas de argilominerais, sílica coloidal e do húmus. A população das posições catiônicas é tal que, as

camadas estão desequilibradas eletricamente, com uma deficiência de cargas positivas, que é compensada por cátions hidratados alojados entre as camadas estruturais. Em contato com água, os cátions se hidratam e o espaçamento basal aumenta. Assim, os cátions interlamelares são suscetíveis de serem trocados por outros cátions por uma reação química estequiométrica. A CTC das substâncias húmicas encontram-se entre os maiores valores já obtidos para materiais naturais (500 a 1200 cmolc kg<sup>-1</sup>) (COUILLARD, 1994).

A turfa tem alta capacidade de reter cátions, como cálcio, potássio, magnésio, amônio, cobre, zinco, manganês e molibdênio tão fortemente que a cultura em solos turfosos pode apresentar deficiência desses nutrientes. Essa capacidade faz com que solos desse tipo sejam muito utilizados como "cama animal", pois retém a urina e a amônia que provem da decomposição, além de eliminar as possíveis perdas por volatilização e o desagradável odor amoníaco.

### 2.5.3 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Os constituintes do solo, orgânicos e minerais, podem apresentar cargas negativas e positivas, permanentes e dependentes de pH, sendo que a composição mineralógica do solo pode apresentar, simultaneamente, cargas elétricas positivas e negativas. Quando a quantidade de cargas elétricas positivas é igual à quantidade de cargas elétricas negativas, o pH do solo é denominado Ponto de Efeito Salino Nulo (PESN) ou também Ponto de Carga Zero (PCZ) (SPOSITO, 1981)

O primeiro a propor a determinação do PCZ para estudo do comportamento eletroquímico dos solos foi Schofield (1949), que o defendia como o pH no qual a carga líquida de um solo é igual a zero. Em 1993, foi proposta a utilização do termo PESN para identificar o valor de pH obtido no cruzamento de curvas de titulação potenciométrica. Outros autores têm adotado esse termo por definir o verdadeiro PCZ como o ponto no qual o balanço entre todas as cargas, inclusive as permanentes, seria zero, enquanto o PESN estaria relacionado somente com as cargas variáveis (ALLEONI; CAMARGO, 1993). Dessa forma, com o pH no PCZ, a capacidade de troca catiônica se iguala à capacidade de troca aniônica na ausência de sorção específica, enquanto no PESN ainda se manifestam as cargas permanentes (SPOSITO, 1984). Contudo, em solos que não apresentam argila de atividade alta e contêm altos valores de matéria orgânica, o PESN tem seu valor próximo ao PCZ (UEHARA; GILLMAN, 1980).

Esta característica, do PESN ser próximo ao PCZ, é típica de solos altamente intemperizados encontrados em regiões tropicais. O balanço de cargas eletroquímicas interfere diretamente no comportamento das partículas coloidais do solo, afetando propriedades como floculação, dispersão, sorção, troca catiônica e disponibilidade de nutrientes, dentre outras (KRETZCHMAR; ROBARGE; WEED, 1993).

Assim, quando o pH do solo estiver abaixo do PCZ, as cargas elétricas positivas predominam e quando o pH estiver acima do PCZ, a predominância é de cargas elétricas negativas na superfície das partículas do solo. Na superfície do solo, o PCZ é baixo, devido à presença da matéria orgânica, indicando um predomínio de cargas negativas em uma ampla faixa de pH, favorecendo a sorção de cátions (KOSMULSKI, 2011).

## 2.6 Isotermas

Uma maneira prática e usual de se quantificar a sorção é por meio da construção de isotermas de sorção. Estas são equações matemáticas utilizadas para descrever a dependência da quantidade de adsorbato concentrada na superfície sólida em função da quantidade remanescente em solução na condição de equilíbrio. São obtidas pela relação gráfica entre a concentração de soluto sorvido-dessorvido na fase sólida em função desse soluto na solução em equilíbrio (VIDAL et al., 2009).

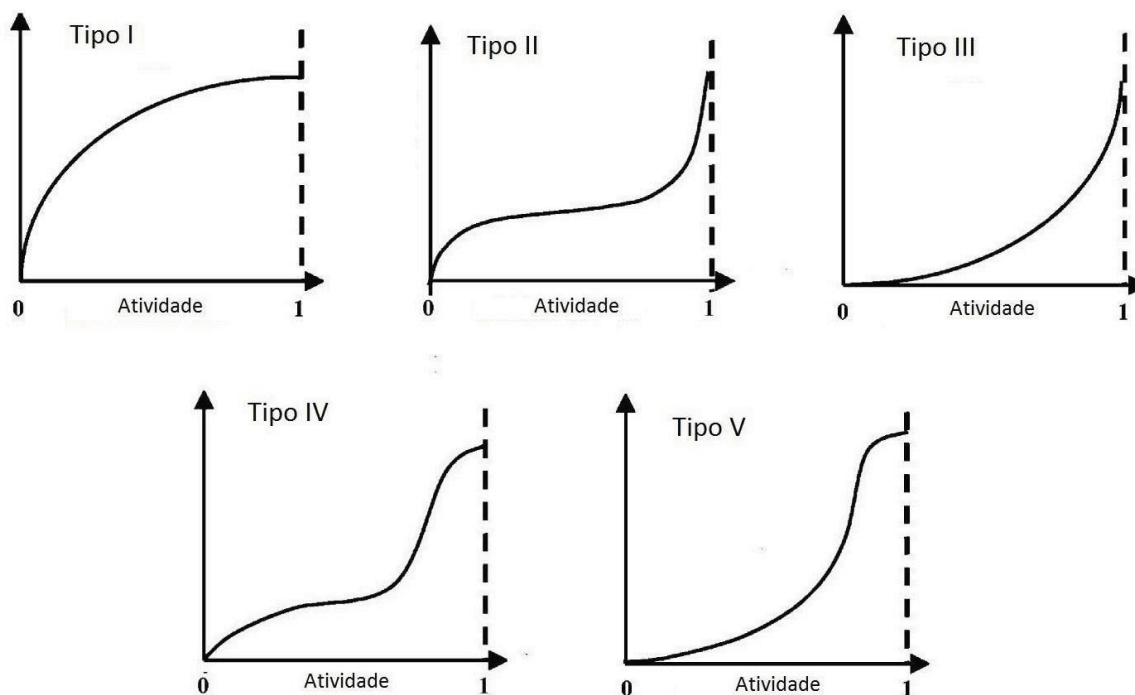
Os dados de equilíbrio utilizados para a construção das isotermas podem ser obtidos por meio de experimentos realizados com o adsorbato em diferentes concentrações iniciais em contato com uma quantidade fixa de sorvente, em temperatura constante, por período de tempo previamente estabelecido para que seja assegurada a condição de equilíbrio. Os dados obtidos são então aplicados a modelos teóricos na intenção de avaliar e compreender as variáveis que controlam o processo de sorção.

Brunauer, Demis e Teller (1940) propuseram uma classificação (2.4) em cinco diferentes tipos de isotermas, que associam a forma da isoterma de sorção às dimensões dos poros do sorvente.

A seguir estão detalhados os cinco tipos de isotermas supracitados:

- Isoterma do tipo I: caracteriza sólidos com microporosidade, havendo formação de uma única camada de moléculas adsorvidas na superfície do adsorvente.
- Isotermas dos tipos II e IV: ocorrem em sólidos não porosos ou com poros no intervalo entre Mesoporos e Macroporos. Caracterizam a progressão da adsorção de monocamada para multicamada.
- Isotermas dos tipos III e V: em sistemas nos quais as interações entre as moléculas de adsorbato forem intensas, maiores que com o próprio sólido.

Giles e colaboradores (GILES et al., 1960) dividiram as isotermas de sorção em cinco principais classes, de acordo com sua inclinação inicial e, cada classe, por sua vez, em vários



**Figura 2.4:** Classificação dos diferentes tipos de isoterma de sorção segundo Brunauer, Demis e Teller (1940), em solução aquosa.

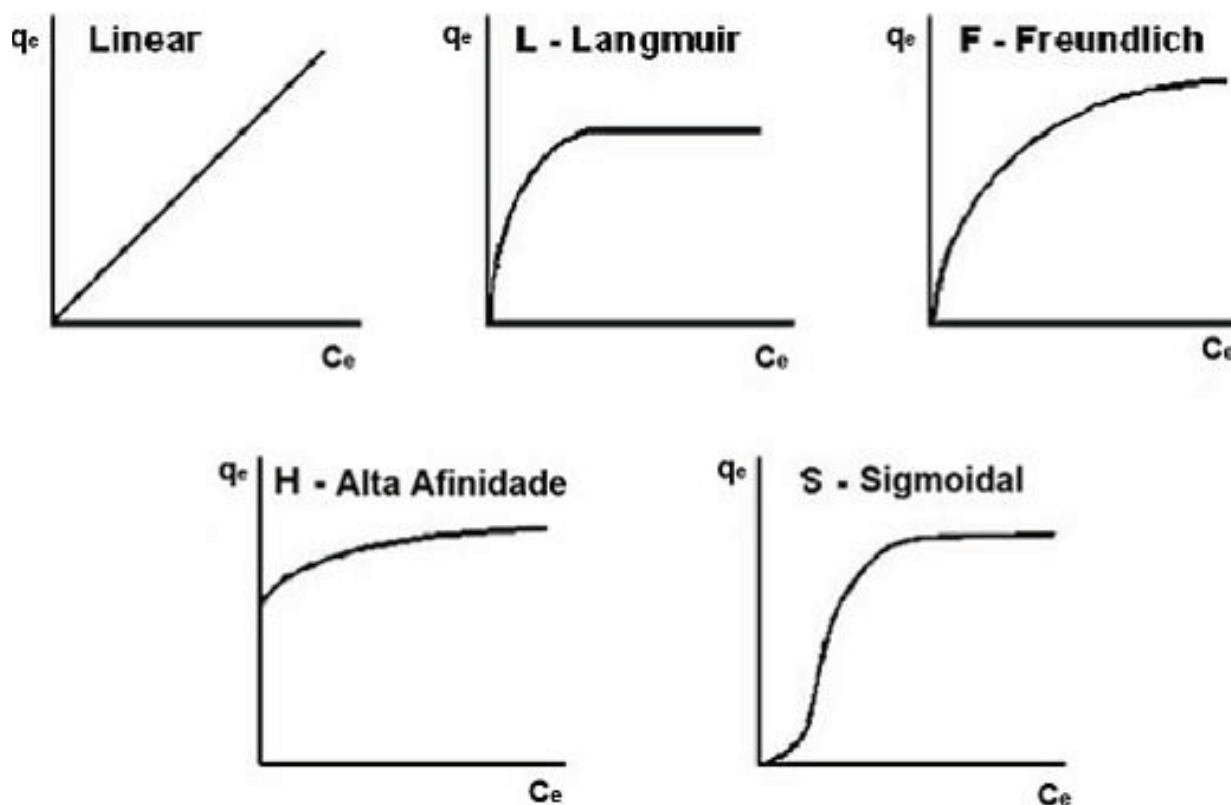
subgrupos, baseados na forma das partes superiores da curva. As cinco classes foram nomeadas de isotermas do tipo S (Sigmoidal), L (Langmuir), H (Alta Afinidade), F (Freundlich) e Linear, apresentadas na Figura 2.5.

Dentre os modelos matemáticos das isotermas usadas em sistemas líquidos, as principais são: Isoterma de Langmuir e Isoterma de Freundlich.

As isotermas do tipo Linear são lineares para toda a faixa de concentração de adsorbato no equilíbrio. Dessa forma, a razão entre a concentração do soluto em solução e a quantidade de soluto sorvido sobre o sólido é a mesma para uma dada faixa de concentração de adsorbato em solução.

As isotermas do tipo L (Langmuir) e F (Freundlich) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios sorção. A curva observada nesse tipo de isoterma sugere saturação progressiva dos sítios de sorção do sorvente, podendo ou não ser observados platôs de saturação dos sítios, paralelos ao eixo  $C_e$  (concentração no equilíbrio) das isotermas.

As isotermas do tipo H (Alta afinidade - High affinity) são uma variação das isotermas do tipo L. Elas aparecem quando o sorbato tem grande afinidade pelo sorvente. A quantidade sorvida inicial é alta e após um período de tempo relativamente curto, o equilíbrio é alcançado.



**Figura 2.5:** Isotermas de sorção mais comuns encontradas a partir de soluções aquosas em materiais carbonosos. Modificado de Giles (GILES et al., 1960)

As isotermas do tipo S (Sigmoidal - Spherical) apresentam pontos de inflexão, sugerindo que os sítios de sorção são heterogêneos energeticamente e que as interações sorvente/sorbato são fracas para os pontos experimentais em concentrações muito baixas de soluto. Nesse caso, as interações sorbato/sorbato e solvente/sorvente são energeticamente significativas.

### 2.6.1 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é usado com grande frequência. Esse modelo de isoterma de sorção é uma equação empírica baseada na sorção em superfícies heterogêneas, com uma ocupação exponencial de sítios ativos. A isoterma de Freundlich supõe que os sítios de sorção mais energéticos sejam ocupados prioritariamente e que ocorre a diminuição da intensidade das interações com o aumento progressivo da ocupação dos sítios de sorção (YOUSEF; EL-ESWED; AL-MUHTASEB, 2011).

O modelo de Freundlich é conhecido por ser adequado somente para determinadas faixas

de concentração do sorvato em solução (BAXTER et al., 2001). Dessa forma esse modelo é melhor aplicável para concentrações baixas de sorvato em solução. A Equação de Freundlich é dada pela equação (2.1):

$$C_{sorb} = K_F \cdot C_{eq}^n \quad (2.1)$$

A forma linearizada da Equação de Freundlich é dada pela equação (2.2):

$$\ln C_{sorb} = \ln K_F + n \cdot \ln C_{eq} \quad (2.2)$$

na qual  $K_F$  e  $n$  são constantes de Freundlich, relacionadas com a capacidade e a intensidade da sorção, respectivamente. Os valores de  $K_F$  e  $n$  podem ser determinados de uma curva linear de  $\ln C_{sorb}$  versus  $\ln C_{eq}$ . O valor do expoente  $n$  dá uma indicação do caráter do processo de sorção, sendo que valores de  $n < 1$  sugerem condições de sorção favoráveis (OKEOLA; ODEBUNMI, 2010). O parâmetro  $n$  também é interpretado como o grau de heterogeneidade na sorção. Valores mais próximos de 1 descrevem sorção mais homogênea, enquanto valores mais baixos, sorção mais heterogênea.

### 2.6.2 Isoterma de Langmuir

O modelo proposto por Langmuir (LANGMUIR, 1918) considera sorção em monocamada sobre a superfície do sorvente. É derivada a partir das seguintes considerações teóricas:

- As superfícies são homogêneas;
- Todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo sorvato;
- Todas as moléculas são sorvidas sobre um número fixo e bem definido de sítios;
- Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
- A energia de sorção é equivalente para todos os sítios;
- Quando uma molécula encontra-se sorvida, não há interações desta com as moléculas sorvidas em sítios vizinhos;
- Um número limitado de sítios do adsorvente é ocupado pelo soluto.

A isoterma de sorção de Langmuir é representada pela equação na forma não-linear (2.3):

$$C_{sorb} = \frac{b \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2.3)$$

na qual  $C_{sorb}$  representa a quantidade de sorbato sorvido no equilíbrio,  $b$  refere-se à quantidade máxima de sorbato sorvido para a formação de uma monocamada completa;  $K_L$  corresponde à constante de Langmuir, relacionada com a afinidade sorvente-sorbato e à energia de sorção e  $C_{eq}$ , representa à concentração do sorbato no equilíbrio (PONIZOWSKY; TSADILLAS, 2003). Para facilitar os cálculos dos parâmetros de equilíbrio  $b$  e  $K_L$ , a isoterma de Langmuir pode ser transformada em uma forma linear apropriada. A literatura descreve pelo menos três maneiras de linearizar a equação (2.3) (OKEOLA; ODEBUNMI, 2010). No entanto, a forma comumente utilizada nos trabalhos, que vem demonstrando razoáveis ajustes matemáticos, é apresentada na equação (2.4):

$$\frac{C_{eq}}{C_{sorb}} = \frac{1}{b.K_L} + \frac{C_{eq}}{b} \quad (2.4)$$

Os parâmetros de equilíbrio podem ser encontrados a partir dos coeficientes angulares e lineares dos gráficos de  $C_{eq}/C_{sorb}$  versus  $C_{eq}$ .

### 2.6.3 Isoterma de Langmuir–Freundlich

Alguns modelos apresentam mais de dois parâmetros a serem determinados. Um deles é o modelo modificado de Langmuir–Freundlich, definido na equação (2.5) (ROSTAMIAN; NAJAFI; RAFATI, 2011):

$$C_{sorb} = \frac{b.(K_{LF}.C_{eq})^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF}.C_{eq})^{n_{LF}}} \quad (2.5)$$

para o qual  $b$  é a capacidade máxima de sorção,  $K_{LF}$  é a constante de equilíbrio de Langmuir–Freundlich para uma dada interação na interface sólido/solução e  $n_{LF}$  é o parâmetro de heterogeneidade.

O modelo de sorção de Sips, mostrado na equação (2.6), é uma variação do modelo de Langmuir–Freundlich.

$$C_{sorb} = \frac{b.K_S.(C_{eq})^{m_S}}{1 + K_S.(C_{eq})^{m_S}} \quad (2.6)$$

sendo  $b$  a capacidade máxima de sorção de Sips,  $K_S$  a constante de equilíbrio de Sips, e  $m_S$  o parâmetro exponencial de Sips, relacionado à intensidade de sorção.

Alguns autores também relacionam os valores numéricos dos parâmetros  $n_{LF}$  e  $m_S$  com a quantidade média de espécies químicas do sorbato que ocupam os sítios de sorção (FOO; HAMEED, 2010; ROSTAMIAN; NAJAFI; RAFATI, 2011). Para cálculos apropriados das constantes de sorção dos modelos de Langmuir, Freundlich e Sips é mais apropriado utilizar a

regressão não-linear, considerando que a regressão linear é adequada para modelos com até dois parâmetros ajustáveis. Normalmente, na interpretação do ajuste da isoterma com regressão linear, verifica-se a perda de informação a muito baixas ou muito altas concentrações do analito.

## 2.7 Propriedades dos Íons Metálicos Tóxicos

Os íons metálicos tóxicos se localizam na parte inferior da tabela periódica e possuem uma densidade alta em comparação a outros íons metálicos e à água. Ocorrem naturalmente nos solos e alguns deles, como cobre (Cu), zinco (Zn) e cobalto (Co), desempenham importante papel na nutrição de plantas e animais, enquanto outros íons metálicos, como cádmio (Cd), chumbo (Pb) e mercúrio (Hg), exercem efeitos deletérios sobre vários componentes da biosfera. Íons de metais tóxicos são os poluentes inorgânicos mais tóxicos que ocorrem em solos e pode ser natural ou de origem antrópica (SIEGEL, 2002). Alguns deles são tóxicos, mesmo quando a sua concentração é muito baixa e a sua toxicidade aumenta com acúmulo na água e solos.

Os elementos Hg, Pb e Cd não são particularmente tóxicos quando estão condensados, exceto o vapor de mercúrio. São perigosos na forma de cátions ou ligados a pequenas cadeias carbônicas. Bioquimicamente, o mecanismo de sua toxicidade se deve à forte afinidade ao enxofre. Grupos sulfatados (-SH), que ocorrem comumente em enzimas que controlam a velocidade metabólica nas reações humanas, têm uma alta reatividade com os cátions de íons metálicos tóxicos ou com moléculas contaminadas com esses íons metálicos. Assim, caso as enzimas se liguem a íons metálicos tóxicos, as reações enzimáticas não são realizadas normalmente e a saúde humana é afetada, e em alguns casos, pode ocorrer a morte do indivíduo (ALLOWAY, 1995; HUNT; OLEJNIK; SPRANDO, 2012). Estes elementos podem provocar danos ao sistema nervoso central, sistema ósseo, rins, aparelhos digestivo e reprodutivo, pulmões, rins, fígado, pâncreas, pulmões e outros, causando graves distúrbios, muitas vezes irreversíveis.

Um tratamento médico comum em pessoas que estão contaminadas com íons metálicos tóxicos é administrar um composto que se liga mais fortemente com os íons metálicos do que as enzimas humanas; posteriormente essa combinação (metal-composto) deve ser solúvel e excretada pela urina (SIEGEL, 2002).

Considerando a importância de ações sobre a contaminação por íons metálicos tóxicos, e a capacidade da turfa em imobilizar espécies metálicas, este estudo foi conduzido para caracterizar e descrever a turfa do estado do Paraná como material útil para a aplicação na remediação de áreas contaminadas ou outros processos sortivos pertinentes.

# 3 Objetivos

## 3.1 Geral

Verificar a viabilidade da aplicação da turfa em processos de remediação de solos contaminados pelas espécies metálicas Hg, Pb e Cd empregando estudos de sorção e dessorção.

## 3.2 Específicos

- Descrever o comportamento dos íons metálicos nos processos sortivos sobre as amostras de turfa através de isotermas de sorção e dessorção;
- Elucidar os mecanismos básicos envolvidos durante os processos de sorção metal-solo.
- Determinar o risco ambiental associado fazendo uso do índice de histerese a partir de estudos de dessorção dos íons metálicos nas amostras de turfa.

Para alcançar estes objetivos, as seguintes etapas foram desenvolvidas:

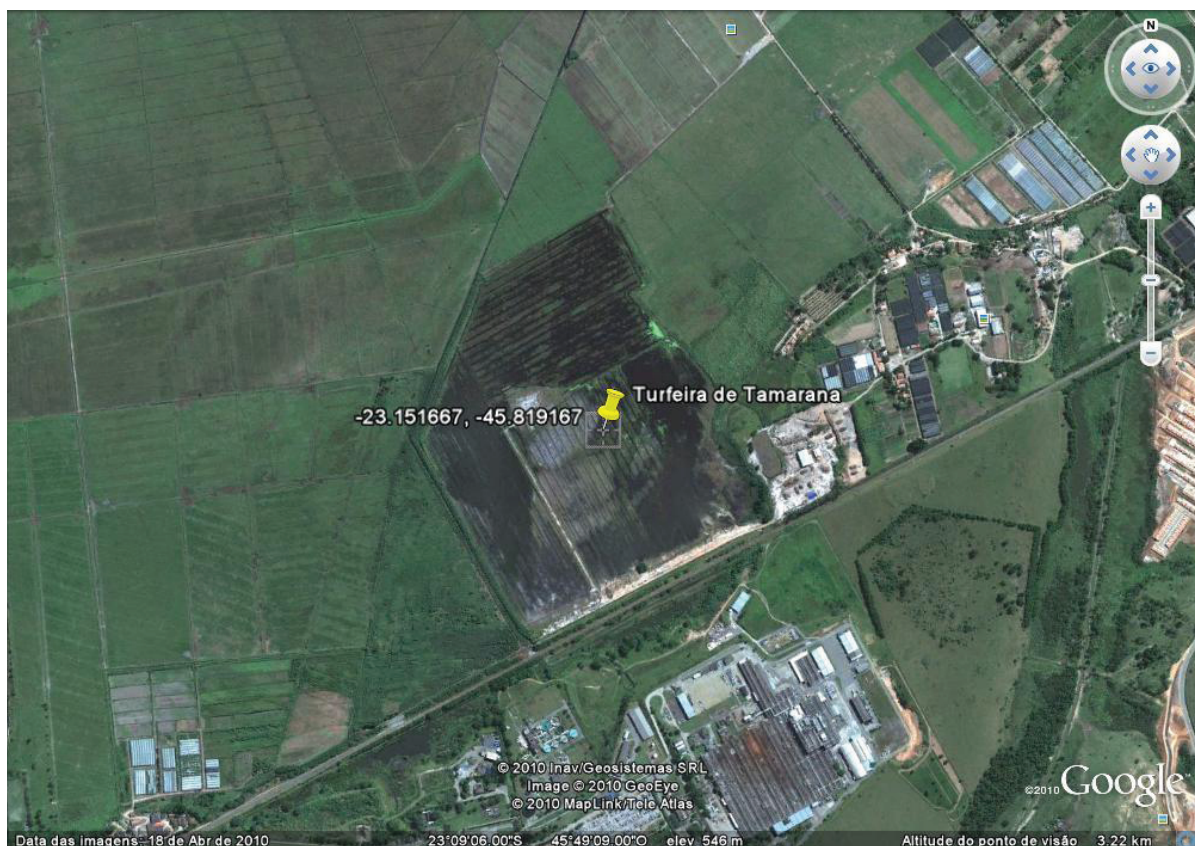
- Caracterizar a turfa amostrada com relação às suas propriedades físico-químicas: matéria orgânica, pH, PCZ, umidade relativa, CTC e concentração de íons metálicos através de métodos padrão;
- Caracterizar as amostras de turfa quanto à concentração dos íons metálicos em estudo, através de espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-MS);

## 4 Materiais e métodos

### 4.1 Descrição da Área de Estudo e Coleta das Amostras

As amostras de turfa foram coletadas em uma turfeira situada no município de Tamarana (Figura 4.1), a 55 km da cidade de Londrina, no norte do Estado do Paraná. Atualmente, a produção da turfa no local destina-se exclusivamente ao uso agrícola.

As amostras foram coletadas nas profundidades: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm. Após a coleta, as amostras foram transportadas em sacos plásticos e armazenadas à temperatura ambiente.



**Figura 4.1:** Imagem de satélite (google earth) da turfeira de Tamarana com coordenadas geográficas 23°09'06" S e 45°49'09" W

## 4.2 Preparo das Amostras

No laboratório as amostras foram classificadas manualmente retirando-se os resíduos, como galhos e folhas, homogeneizadas e colocadas para secar à sombra. Depois de secas foram destorroadas, maceradas e passadas em peneiras de 2 mm, para o estudo de sorção. Nos procedimentos de digestão ácida, extração com água e caracterizações físico-químicas as amostras foram maceradas para serem passadas por peneiras de 63  $\mu\text{m}$ .

## 4.3 Materiais

Todos os materiais usados no experimento foram descontaminados em solução de  $\text{HNO}_3$  10% (preparado a partir do ácido concentrado 65%, FMAIA) por no mínimo 24 horas e lavados com água ultrapura antes do uso. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno para minimizar possível contaminação.

As amostras foram acondicionadas nos frascos de polietileno, devidamente tampadas e estocadas em local livre de contaminação à temperatura ambiente.

## 4.4 Reagentes e Padrões

Para as etapas de sorção e dessorção de íons metálicos nas amostras de turfa, foram utilizados os nitratos  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (VETEC),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (MERCK) e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (AHPHATEC), e  $\text{HgCl}_2$  (VETEC), todos grau P.A.. Já para as análises realizadas em ICP-MS, foram utilizados padrões de referência de chumbo, cádmio, mercúrio e multielementar (MERCK). A água para o preparo das soluções e diluições foi purificada e filtrada pelo sistema Mili-Q (Milipore, EUA).

## 4.5 Equipamentos e Condições Experimentais

Para digestão das amostras de turfa foi utilizado um sistema de reação por microondas, Modelo 3000/Synthos 3000, rotor 16MF100, com 16 vasos, com volume total de 100 mL, produzido com PEEK; velocidade de 3 rpm, dimensões: 60  $\times$  72  $\times$  74 cm, Potência: 1700 W, Anton Paar GmbH<sup>©</sup>, Graz, Austria, instalado no Laboratório Multiusuário LAPA.

Na sorção, as amostras foram agitadas em um homogeneizador do tipo *end-over-end*, com velocidade máxima de até 30 rpm, capacidade para 32 tubos; alimentação: 220V, 60 Hz, Elves<sup>©</sup>, Londrina-PR, Brasil, instalado no Laboratório de Espectrometria de Emissão e Absorção Atômica (LEEAA/LAPA), e centrifugadas com velocidade máxima de até 3500

rpm, em centrífuga com rotor CP-16 para 16 tubos de 15 mL e adaptadores de 8 mL, tacômetro de 02 dígitos, alimentação: 220 Volts, 60 Hz, Labstore<sup>©</sup>, Curitiba-PR, Brasil, instalado no LEEAA/LAPA.

A quantificação dos íons metálicos foi realizada por espectrometria de massas com plasma de argônio induzido (modelo ICP-MS Varian 820-MS), no LEEAA/LAPA. A obtenção dos dados foi feita pelo software ICP-MS Expert, versão v2.0 b87 da VARIAN<sup>®</sup>. As condições experimentais durante análises no ICP-MS seguem na tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Condições experimentais – ICP-MS

Potência de radio frequência	1400 W
Modo scan	Peak hopping
Fluxo do plasma	17,0 L min <sup>-1</sup>
Vazão do gás nebulizador	0,21 L min <sup>-1</sup>
Replicatas de varredura	5
tempo	169 msegundos
Replicatas de análise	5
tempo	0,84 segundos
Temperatura ambiente	20°C
Isótopos	<sup>108</sup> Cd <sup>196</sup> Hg <sup>207</sup> Pb

As análises morfológicas e elementares por energia dispersiva foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina, utilizando um Microscópio Eletrônico por Varredura (MEV) Philips FEI (modelo Quanta 200) operando com resolução espacial de imagem máxima na faixa de 3 nm à 12 nm variando de medidas realizadas em alto vácuo (10 a 130 Pa) e à baixo vácuo ( $6 \times 10^{-4}$  Pa) operando com alta tensão de (3 a 30 kV), acoplado a um analisador de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) Noran System Six.

## 4.6 Caracterização da Turfa

### 4.6.1 Determinação do Teor de Umidade

Foram previamente pesados 03 cadinhos de porcelana ( $m_1$ ), numerados, e em cada um pesou-se uma amostra de turfa em triplicata de cada ponto de coleta conforme anexo da ABNT/NBR 6457/86, e essa massa foi chamada de  $m_2$ . As amostras foram mantidas destampadas em estufa a 105°C por 24 h. As amostras foram então retiradas da estufa e levadas ao dessecador até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, os cadinhos foram novamente pesados e a massa anotada como  $m_3$ . Feitas as pesagens, o teor de umidade (h) foi calculado à partir da equação (4.1)

$$h = \frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_1} \times 100 \quad (4.1)$$

### 4.6.2 pH

As medições da concentração efetiva dos íons  $H^+$  nas soluções de solo foram realizadas por meio do potenciômetro 781 pH/Ion meter (Metrohm, Suíça) de eletrodo combinado de vidro Metrohm (6.0258.010), imerso em suspensão solo:solução na proporção 1:2,5. O pH foi determinado em meio aquoso (água ultrapura) e em  $CaCl_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (EMBRAPA, 1997).

A determinação do pH em  $CaCl_2$   $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  foi realizada para manter a força iônica do meio e conseqüentemente diminuir o efeito sazonal de sais que interferem nas medidas de pH do solo. O aumento de concentração eletrolítica proporcionaria uma diminuição no valor do pH, atribuída ao deslocamento de íons  $H^+$  e  $Al^{3+}$  das partículas do solo (SILVA, 2009).

### 4.6.3 Matéria Orgânica

A quantidade de matéria orgânica foi determinada pelo método Walkley-Black descrito por Camargo et al. (2009). O método consiste na oxidação da matéria orgânica pelo  $Cr_2O_7^{2-}$  em meio ácido, sendo a reação acelerada pelo aquecimento gerado na adição do ácido sulfúrico.

Como, de acordo com a literatura (??), a turfa tem alta quantidade de matéria orgânica, a massa de 1 g, indicada por Camargo et al. (2009), foi diminuída para 0,1 g e, à esta massa foram adicionados 10 mL da solução de  $K_2Cr_2O_7$  (NUCLEAR) 1 N e 20 mL de  $H_2SO_4$  (VETEC) concentrado, em um erlenmeyer de 500 mL. A suspensão foi agitada e após resfriá-la à temperatura ambiente por 30 minutos, foram adicionados 200 mL de água destilada, 10 mL de  $H_3PO_4$  (FMAIA) concentrado e 8 gotas de indicador difenilamina (RIEDEL DE HAENAG SEELZE- HANNOVER) a 1%. Foi realizada titulação com solução de sulfato ferroso amoniacal,  $(Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O)$ , NUCLEAR) 0,5 N até viragem de azul para verde. A amostra controle (branco) foi preparada com 10 mL da solução de  $K_2Cr_2O_7$  1 N, 20 mL de  $H_2SO_4$ , 200 mL de água e 8 gotas do indicador, seguindo os mesmos procedimentos descritos acima.

A equação (4.2) foi utilizada para o cálculo do fator de diluição (f) e a equação (4.3) para o cálculo da quantidade de matéria orgânica (%MO):

$$f = \frac{V_{K_2Cr_2O_7}}{0,5 \times V_{Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O}} \quad (4.2)$$

$$\%MO = \frac{(10 - 0,5 \times V_1 \times f) \times 0,69}{m} \quad (4.3)$$

sendo,  $V_1$  o volume de sulfato ferroso amoniacal gasto na titulação da amostra e  $m$  a massa da amostra.

#### 4.6.4 Granulometria

As análises foram realizadas através do método do densímetro de Boyoucos (EMBRAPA, 1997). A massa de 25 g da amostra peneirada em 2,0 mm foi transferida para um béquer de 250 mL e à ele adicionados 12,5 mL de NaOH (BIOTEC) 1 mol L<sup>-1</sup>. Essa suspensão foi deixada em repouso por 15 minutos e, em seguida, água ultrapura foi acrescentada até 2/3 da capacidade do béquer (170 mL). A mistura foi agitada por 10 minutos a 12.000 rpm.

A dispersão foi transferida para uma proveta de 500 mL e todo o material aderido ao béquer foi removido com água ultrapura, que foi adicionada até completar o volume da proveta, estando o densímetro dentro da proveta no momento da adição da água. A temperatura foi mantida constante em 25°C. O densímetro foi retirado da proveta e a solução agitada vigorosamente com um bastão de vidro, e então mantida em repouso. A hora exata para iniciar as leituras de dispersão com o densímetro de Boyoucos foi anotada. Uma proveta contendo apenas a solução empregada no processo de dispersão e completada à 1 L com água e sem solo (branco) foi mantida para monitorar a temperatura e a densidade da solução a cada leitura.

Após 4 min do início da sedimentação o densímetro foi imerso na solução e realizada a primeira leitura, referente à porção silte + argila. A temperatura foi anotada no momento da leitura. A leitura referente à porção argila foi realizada após 2 horas do início da sedimentação. Os resultados de granulometria saem diretamente das leituras no densímetro. As leituras foram realizadas em duplicata.

Os dados obtidos por este experimento são de grande importância, já que a fração argila pode constituir a superfície ativa de sorção dos íons metálicos em estudo.

#### 4.6.5 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A CTC do solo é definida como a soma total dos cátions que o solo pode reter em sua superfície coloidal. A CTC foi composta pela somatória de íons Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> e H<sup>+</sup> trocáveis (EMBRAPA, 1997).

As amostras de turfa (7,5 g) foram submetidas ao processo de extração com 150 mL de KCl (SYNTH) 1 mol L<sup>-1</sup>. Após 24 horas em repouso, alíquotas do sobrenadante foram retiradas para a análise de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> por espectrometria de absorção atômica.

Para a análise de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, a extração foi feita com 100 mL de solução de HCl (VETEC)

0,05 mol L<sup>-1</sup> para 10 g de turfa. Após 24 horas em repouso, o sobrenadante foi retirado e analisado por fotometria de chama.

A extração de H<sup>+</sup> e Al<sup>3+</sup> foi realizada utilizando-se 10 g de amostra e 100 mL de BaCl<sub>2</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A mistura foi agitada manualmente por 1 minuto e deixada em repouso por uma noite. Foi retirada uma alíquota de 50 mL do sobrenadante e titulada com NaOH 0,025 mol L<sup>-1</sup> e fenolftaleína como indicador ácido-base. A concentração de H<sup>+</sup> + Al<sup>3+</sup> (cmol<sub>c</sub> dm<sup>-3</sup>) foi determinada pela equação (4.4):

$$H^+ + Al^{3+} = V_{NaOH} \cdot 0,5 \quad (4.4)$$

As curvas analíticas, para as análises por absorção atômica e fotometria de chama, foram preparadas em meio de KCl e HCl, respectivamente.

#### 4.6.6 Ponto de Carga Zero (PCZ)

Para a determinação do PCZ, de cada amostra foram necessários 45 tubos falcon de 50 mL contendo 4,00 g de solo em cada um, ordenados em três filas (I, II e III) e numerados de 1 a 15. Foram adicionados 10 mL de solução salina de KCl 0,2 mol L<sup>-1</sup> em cada tubo da fila I, 0,02 mol L<sup>-1</sup> aos tubos da fila II e 0,002 mol L<sup>-1</sup> aos tubos da fila III. A variação na concentração da solução de KCl resulta em forças iônicas diferentes para um mesmo eletrólito suporte.

Em seguida, aos tubos numerados de 1 a 7 adicionou-se: ácido (HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>) e aos tubos de 9 a 15: base (NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>) nos volumes de 0,25, 0,50, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 mL. Aos tubos de número 8 (branco), não houve adição de ácido ou base.

A cada um dos tubos foi adicionada água, de modo que o volume final de cada tubo completasse 20 mL. Os tubos foram mantidos a temperatura ambiente, e foram agitados duas vezes ao dia, por 4 dias. Após este período, o pH foi determinado mergulhando-se o eletrodo no sobrenadante do solo decantado em cada tubo. A partir dessas leituras foram traçadas três curvas, uma curva para cada força iônica. O ponto de intersecção das curvas representa o PCZ para cada amostra estudada.

#### 4.6.7 Quantificação dos Íons Metálicos Livres

Foi determinada a concentração dos íons Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> presentes na turfa in natura. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

O procedimento adotado para a digestão ácida, modificado de Yafa (YAFA; FARMER,

2006), consistiu na solubilização total das amostras em forno microondas (Microwave Reaction System - Multiwave 3000), e determinação da concentração por ICP-MS. Foram utilizados 0,250 g de cada amostra na granulometria de 63  $\mu\text{m}$  em contato com 10 mL de  $\text{HNO}_3$  65% (FMAIA). As suspensões foram mantidas em repouso durante uma noite. Na tabela 4.2 é apresentada a programação das potências aplicadas no forno em função do tempo.

**Tabela 4.2:** Programação do sistema de reação por microondas

Rampa (min)	Permanência (min)	Potência (W)	Ventilação
5	10	600	2
5	10	1000	2
3	10	500	2
3	10	1000	2
3	5	0	3

As amostras solubilizadas foram diluídas para 50 mL com água ultrapura e analisadas quanto à concentração dos íons metálicos.

Para a extração com água, que indica a capacidade de dessorção de alguns elementos presentes nas amostras de turfa, cerca de 1,0 g de amostra foi colocado em agitação a 30 rpm por 16 h com 10 mL de água ultrapura. Após o período de contato, as soluções foram centrifugadas por 10 min a 3500 rpm e filtradas em membrana de éster de celulose 0,22  $\mu\text{m}$  para posterior determinação da concentração dos elementos por ICP-MS.

#### 4.6.8 Energia Dispersiva por MEV

Para as análises micrográficas utilizaram-se amostras na granulometria de 63  $\mu\text{m}$ . Na análise pré-sorção as amostras foram deixadas 2 dias na estufa a 40°C e as amostras pós-sorção 4 dias sob mesma temperatura. Antes das análises elementares por energia dispersiva (EDS), já no laboratório LME, as amostras de turfa foram colocadas em suportes limpos específicos para a análise, sobre fitas de carbono, e recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando-se um metalizador modular de alto vácuo "sputer coater" Bal-Tec SCD 050.

Na realização das análises morfológicas por microscopia eletrônica de varredura não se fez necessário o recobrimento prévio das amostras pela camada de ouro. As análises foram conduzidas por um técnico responsável pelo equipamento.

## 4.7 Experimentos de Sorção

As isotermas de sorção foram obtidas após equilíbrio (24 horas de contato) das soluções em batelada (*batch*). As soluções do íon metálico de 0,5; 0,8; 1; 2; 5; 8; 10; 20 e 30,0 meq  $\text{L}^{-1}$  foram preparadas dissolvendo inicialmente uma massa de seu respectivo nitrato ou

cloreto em  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (AHPHATEC)  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ . Todos os experimentos de sorção foram realizados a temperatura controlada de  $25 \pm 2^\circ\text{C}$  e as soluções dos respectivos íons metálicos foram analisados em ICP-MS para verificação de sua real concentração inicial.

Concentrações iniciais de 0,5 a  $30,0 \text{ meq L}^{-1}$  foram adicionadas às amostras de turfa, em duplicata, na proporção de 1:10 (sólido:solução), em tubos falcon de 15 mL, que foram submetidos à agitação horizontal *end-over-end* (Evlab), a 120 rpm por 24 h.

Após a centrifugação a 3500 rpm por 15 min, foram coletados 5,0 mL, com uma micropipeta, do sobrenadante do centro de cada amostra, tomando-se o cuidado para evitar a sucção de partículas muito finas que poderiam estar em suspensão devido à tensão superficial ou que não precipitaram no processo de centrifugação. Mesmo com os cuidados recomendados na etapa de coleta, o sobrenadante foi filtrado em membrana de  $0,22 \mu\text{m}$  (Milipore, Billerica, MA) e levado para análise em ICP-MS. Foram realizadas medidas de pH das amostras antes e após os experimentos de sorção. Deste modo, a concentração do metal sorvido ( $C_{sor}$ ,  $\text{meq kg}^{-1}$ ) foi calculada pela diferença entre a concentração inicial ( $C_i$ ,  $\text{meq L}^{-1}$ ) adicionada e a concentração do íon metálico na fase aquosa após equilíbrio ( $C_{eq}$ ,  $\text{meq L}^{-1}$ ), considerando a massa ( $m$ , kg) e o volume da amostra ( $V$ , L) de acordo com a equação (4.5):

$$C_{sor} = \frac{(C_i - C_{eq})V}{m} \quad (4.5)$$

## 4.8 Experimentos de Dessorção – Derivação da equação

Os experimentos de dessorção foram conduzidos basicamente da mesma maneira que os de sorção.

O experimento consistiu em uma etapa de sorção seguida de seis etapas consecutivas de dessorção para todas as amostras, em duplicata. A concentração inicial da solução para a etapa de sorção foi de  $30,0 \text{ meq L}^{-1}$ , e após esta etapa, 5 mL do sobrenadante (50% do volume inicial) foram retirados e substituídos por 5,0 mL de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , alterando a força iônica do meio. Da mesma forma, as soluções foram mantidas sob agitação por 24 h, sendo este procedimento repetido sucessivamente.

A quantidade do íon metálico na superfície da amostra de turfa ( $C_{sor,b,D(N=0)}$ , em  $\text{meq kg}^{-1}$ ) antes da dessorção sequencial (na etapa 0,  $N=0$ ) pode ser expressa através da equação (4.6):

$$C_{sor,b,D(N=0)} = (C_{in,D(N=0)} - C_{eq,D(N=0)}) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.6)$$

sendo  $C_{in,D(N=0)}$  e  $C_{eq,D(N=0)}$  as concentrações iniciais e no equilíbrio do íon metálico,

respectivamente, na etapa 0 (meq L<sup>-1</sup>);  $V$  o volume da fase líquida (L);  $m$  a massa da amostra (kg). Esta equação pode ser reescrita em termos de balanço de massas na equação (4.7):

$$C_{\text{sorb,D(N=0)}} \cdot m = (C_{\text{in,D(N=0)}} - C_{\text{eq,D(N=0)}}) \cdot V \quad (4.7)$$

Após a etapa 0, metade do volume da fase líquida foi removido e trocado com a mesma quantidade de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.1 mol L<sup>-1</sup>. Assim, para a etapa 1 (N=1), na equação (4.8), a concentração inicial do íon metálico ( $C_{\text{in,D(N=1)}}$ , meq L<sup>-1</sup>) passa a ser:

$$C_{\text{in,D(N=1)}} = 0.5C_{\text{sorb,D(N=0)}} \quad (4.8)$$

Após a etapa 1, a concentração no equilíbrio do íon ( $C_{\text{eq,D(N=1)}}$ , meq L<sup>-1</sup>) pode ser determinada. A nova concentração sorvida ( $C_{\text{sorb,D(N=1)}}$ , meq kg<sup>-1</sup>) pode ser calculada com base na relação de balanço de massas, considerando que a quantidade do íon metálico no sistema representa a soma das quantidades sorvidas e mantidas em solução, como representado na equação (4.9):

$$C_{\text{sorb,D(N=0)}} \cdot m + C_{\text{in,D(N=1)}} \cdot V = C_{\text{sorb,D(N=1)}} \cdot m + C_{\text{eq,D(N=1)}} \cdot V \quad (4.9)$$

A equação (4.9) pode ser modificada para (4.10) considerando as equações (4.7 e 4.8):

$$(C_{\text{in,D(N=0)}} - C_{\text{eq,D(N=0)}}) \cdot V + 0.5C_{\text{sorb,D(N=0)}} = C_{\text{sorb,D(N=1)}} \cdot m + C_{\text{eq,D(N=1)}} \cdot V, \quad (4.10)$$

e então rearranjada como segue na equação (4.12):

$$C_{\text{sorb,D(N=1)}} = (C_{\text{in,D(N=0)}} - 0.5C_{\text{in,D(N=0)}} - C_{\text{eq,D(N=1)}}) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.11)$$

Assim, para a etapa N, é possível escrever uma equação geral (4.12)

$$C_{\text{sorb,D(N)}} = (C_{\text{in,D(N-1)}} - C_{\text{in,D(N)}} - C_{\text{eq,D(N)}}) \cdot \frac{V}{m} \quad (4.12)$$

na qual  $C_{\text{in,D(N)}} = 0.5C_{\text{eq,D(N-1)}}$  e  $C_{\text{in,D(N-1)}}$  são a concentração inicial do íon metálico em solução na etapa atual N e na etapa prévia N-1, respectivamente;  $C_{\text{eq,D(N-1)}}$  é a concentração do íon metálico no equilíbrio na etapa prévia N-1; e  $C_{\text{eq,D(N)}}$  é a concentração do íon metálico no equilíbrio da etapa atual N (sempre em meq L<sup>-1</sup>).

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Caracterização da Turfa

O conhecimento de algumas características relacionadas às propriedades das turfas estudadas pode contribuir de forma relevante ao entendimento do fenômeno de sorção dos íons metálicos, além de fornecer informações importantes a respeito do tipo de turfa utilizada.

A quantificação das frações de argila, silte e areia contidas em cada uma das amostras são apresentadas na Tabela 5.1. A quantidade de areia foi predominante nas amostras avaliadas, com cerca de 80%, enquanto o teor de argila foi cerca de 16% e o de silte 2,0%.

**Tabela 5.1:** Classificação textural das amostras de turfa (média (desvio padrão), n=3)

Amostra cm	Argila	Silte g kg <sup>-1</sup>	Areia	Classe Textural (EMBRAPA*)
0–10	150,73 (± 4,17)	19,78 (± 0,11)	829,48 (± 4,05)	Arenosa/Areia Franca
10–20	139,16 (± 4,70)	19,94 (± 0,05)	840,90 (± 4,64)	Arenosa/Areia Franca
20–30	190,26 (± 5,58)	19,78 (± 0,06)	789,96 (± 5,63)	Arenosa/Areia Franca

\*Classificação textural de acordo com as escalas da (EMBRAPA, 1997).

Com base nos resultados das análises físicas e químicas, apresentados na Tabela 5.2, pôde-se avaliar características importantes para os estudos da capacidade de sorção da turfa.

A umidade é um fator que influencia a lixiviação de íons metálicos do solo, alterando sua mobilidade através do ambiente. Os teores de umidade residual foram relativamente elevados para as amostras estudadas, aumentando com a profundidade. A porcentagem média de umidade residual determinada por secagem das amostras em estufa (105°C) foi 26,6%, considerando a profundidade. Este valor demonstra que a turfa possui uma grande capacidade de retenção de água, favorecendo sua aplicação como condicionador de solos. Quando seca à sombra (aproximadamente 25°C), da mesma forma que demonstrado por Petroni (PETRONI; PIRES; MUNITA, 2001), apresenta valores de umidade residual de cerca de 78%.

Faixas de pH que caracterizam as turfas variam entre 3,6–4,2 (muito ácida), 4,2–5,0 (ácida), 5,0–7,0 (baixa acidez), e acima de 7,9 (alcalina). Neste estudo as amostras de turfa apresentaram valores de 3,3 a 3,5, devido à presença dos ácidos húmicos e fúlvicos na sua

**Tabela 5.2:** Parâmetros físicos e químicos das amostras de turfa.

Profundidade cm	Umidade (%)	pH (CaCl <sub>2</sub> )	PCZ	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Al <sup>3+</sup> +H <sup>+</sup>	SB*	CTC**	MO (g kg <sup>-1</sup> )
							cmol <sub>c</sub>	dm <sup>-3</sup>			
0–10	22	3,31	3,29	80,03	90,02	103,01	123,94	157,50	397,00	554,50	631,85 (63%)
10–20	25	3,50	3,44	82,53	90,10	107,01	125,34	172,50	404,98	577,48	649,55 (65%)
20–30	33	3,46	3,34	83,24	100,03	110,09	126,15	175,00	419,51	594,51	679,50 (68%)

\*SB– soma de bases (cátions trocáveis); \*\*CTC– capacidade de troca catiônica

estrutura (PETRONI; PIRES; MUNITA, 2004), podendo ser consideradas muito ácidas.

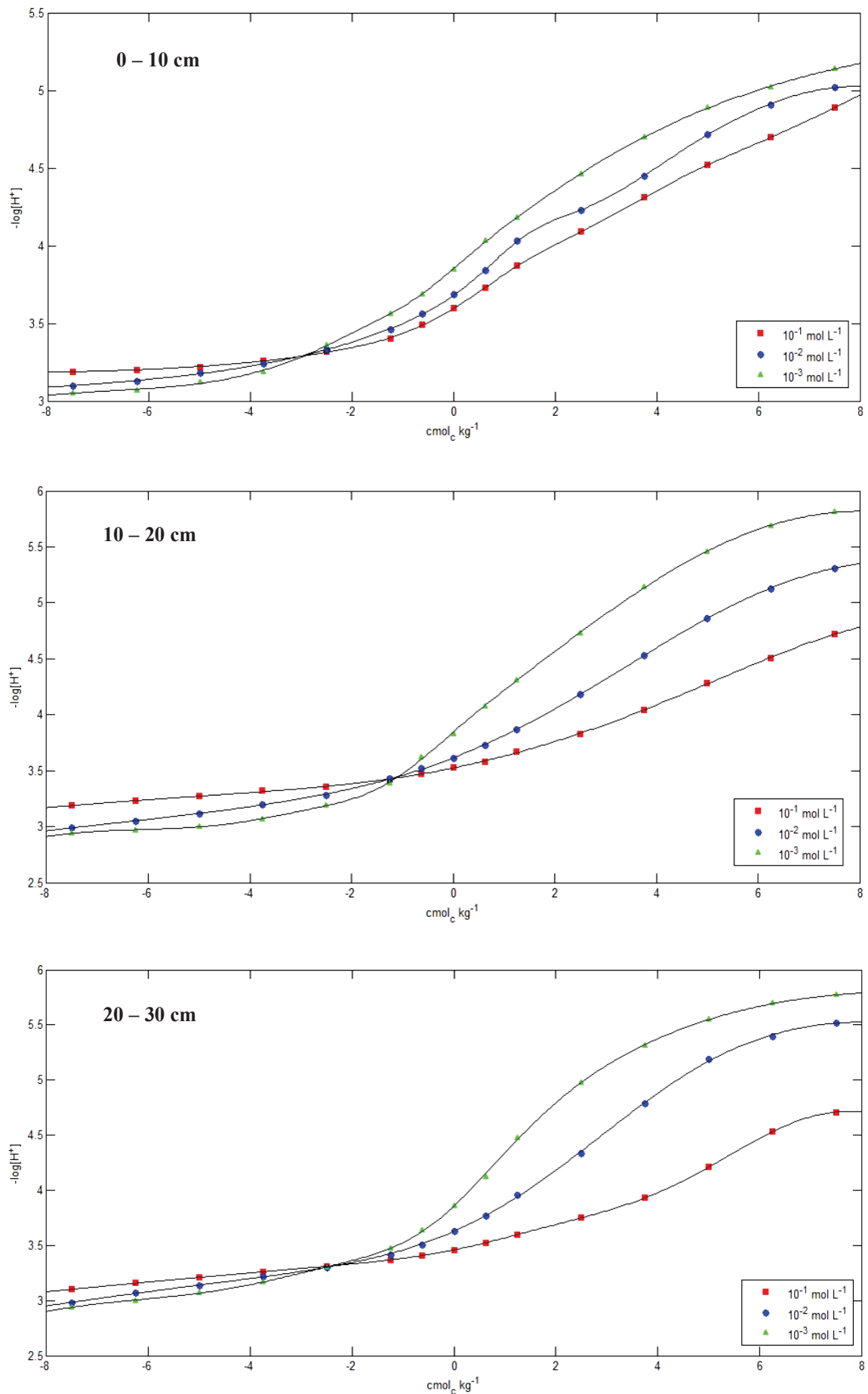
Os valores de PESN (Figura 5.1 e Tabela 5.2) para todas as amostras estiveram abaixo de 3,44, e abaixo também dos valores de pH em CaCl<sub>2</sub> para as amostras em todas as profundidades, o que sugere o predomínio de cargas negativas na superfície das partículas de turfa, favorecendo a sorção de cátions.

O elevado teor de matéria orgânica, associado ao grande volume de água retido nesse tipo de solo permite a infiltração e a retenção de grande quantidade de nutrientes pelas partículas da turfa, próximo à região radicular das plantas (ÁVILA; MATOS; CAVALCANTI, 1992). Os íons são atraídos pelos grupos funcionais das substâncias húmicas da turfa e sorvidos sobre a sua superfície, considerando o elevado teor de matéria orgânica (média de 65%, em relação à profundidade), e valores de PESN inferiores aos de pH.

As substâncias húmicas compreendem em média, cerca de 40% da matéria orgânica dos sedimentos, atingindo em alguns casos, até 70%. Os teores de MO encontrados para todas as profundidades estudadas, foi em média de 653,6 g kg<sup>-1</sup> (65,36%), (Tabela 5.2) estão de acordo com o previsto na literatura (KIEHL, 1985), indicando que a turfa pode apresentar uma alta capacidade sortiva.

A capacidade de troca catiônica (CTC) de um solo é a medida da quantidade de sítios sobre superfícies de solo que podem reter íons positivamente carregados (cátions) por forças eletrostáticas. Cátions retidos eletrostaticamente são facilmente trocáveis com outros cátions na interface solo/solução. Assim, é importante para a CTC manter quantidades adequadas de cálcio (Ca<sup>2+</sup>), magnésio (Mg<sup>2+</sup>) e potássio (K<sup>+</sup>) disponíveis em solos. Sob condições ácidas (pH <5,5), o alumínio (Al<sup>3+</sup>) também pode estar presente como um cátion trocável. Sítios de troca catiônica são encontrados principalmente em superfícies argilosas e ricas em matéria orgânica (ROSS; TATE; FELTHAM, 1996).

Em solos ricos em matéria orgânica como a turfa, apesar da sua acidez, são esperados valores de capacidade de troca catiônica acima de 90 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>. Os valores de CTC obtidos para a turfa estudada, cerca de 470 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, que equivale a 4700 meq kg<sup>-1</sup> (Tabela 5.2), podem ser considerados bem elevados quando comparados à CTC de outros constituintes do solo como: vermiculita (100–200 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), montmorilonita (7–170 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>), ilita (10–40 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) e caulinita (3–15 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) (BRADY, 1979; CARROLL, 1959), podendo ser um fator de promoção da sorção íons metálicos sobre a superfície da turfa. Vale destacar



**Figura 5.1:** Determinação do ponto de carga zero (PCZ) para as amostras de turfa, nas forças iônicas 0,002, 0,02 e 0,2  $mol L^{-1}$ , a partir do cruzamento de curvas de titulação potenciométrica.

que os valores de CTC das amostras estudadas foram maiores a medida que aumentou a profundidade estudada, e se pode observar que os valores de MO e pH mostraram o mesmo comportamento. Essa correlação é esperada uma vez que esses parâmetros são dependentes no material estudado, o que está de acordo com o descrito na literatura (BRADL, 2004).

A determinação da concentração de alguns elementos na turfa *in natura* foi feita com o objetivo de avaliar os constituintes das amostras, bem como de verificar a presença de íons metálicos que pudessem caracterizar contaminação. A Tabela 5.3 mostra os resultados das concentrações de alguns elementos na turfa, obtidos por digestão ácida assistida por radiação de microondas.

**Tabela 5.3:** Concentração média de alguns elementos na turfa a partir da digestão ácida ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) – (média (desvio padrão),  $n=3$ ).

Elemento	0–10 cm	10–20 cm	20–30 cm	Folhelho médio <sup>a</sup>	Conama 420 <sup>b</sup>
Hg	10,98 ( $\pm 0,01$ )	9,03 ( $\pm 0,01$ )	8,97 ( $\pm 0,01$ )	0,3 <sup>c</sup>	0,5
Se	13,03 ( $\pm 0,01$ )	13,00 ( $\pm 0,01$ )	11,32 ( $\pm 0,02$ )	–	5,0
Sr	13,21 ( $\pm 0,02$ )	13,73 ( $\pm 0,01$ )	17,40 ( $\pm 0,03$ )	–	–
Cd	14,10 ( $\pm 0,03$ )	14,04 ( $\pm 0,02$ )	13,94 ( $\pm 0,02$ )	0,22	1,3
As	14,76 ( $\pm 0,01$ )	14,74 ( $\pm 0,01$ )	14,54 ( $\pm 0,02$ )	–	15
Ni	26,46 ( $\pm 0,02$ )	27,77 ( $\pm 0,01$ )	34,56 ( $\pm 0,01$ )	68	30
Pb	27,41 ( $\pm 0,03$ )	25,09 ( $\pm 0,03$ )	27,24 ( $\pm 0,03$ )	20	72
Cr	42,70 ( $\pm 0,01$ )	45,57 ( $\pm 0,01$ )	54,29 ( $\pm 0,01$ )	90	75
Cu	85,11 ( $\pm 0,01$ )	96,63 ( $\pm 0,01$ )	118,0 ( $\pm 0,01$ )	39	60
Zn	106,6 ( $\pm 0,01$ )	95,97 ( $\pm 0,01$ )	77,70 ( $\pm 0,02$ )	120	300

<sup>a</sup>(BOWEN, 1979), <sup>b</sup>VOp–valor orientador de prevenção (CONAMA, 2009), <sup>c</sup>(UNEP, 2002)

A partir dos resultados da Tabela 5.3, pode ser observado que os íons metálicos Hg, Cd, Pb e Cu apresentaram valores acima do folhelho médio (BOWEN, 1979; UNEP, 2002), e, exceto Pb, acima também dos valores orientadores de prevenção (VOp) preconizados na resolução Conama 420/2009, que dispõe sobre critérios de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas. A concentração acima dos VOp pode ser explicada pela presença de fábrica de bateria, com atividades de fundição de carcaças, causando a contaminação da área por íons metálicos. No caso do Hg, o valor apresentado para o folhelho médio é referente ao limite crítico para prevenir efeitos ecológicos devido ao mercúrio total em solos orgânicos. Este limite crítico do Hg é similar ao VOp da Conama 420. Já o VOp do Pb na resolução Conama 420 está 3,6 vezes maior que o do folhelho médio, uma vez que estes valores foram determinados com base nos riscos à saúde. No entanto, considerando os efeitos do Pb, bem como de Cd e Hg em eventos de contaminação, os estudos sobre a capacidade da turfa quanto à sua imobilização são de grande interesse ambiental. Ainda pode ser observada uma leve diminuição ou nenhuma variação na concentração de Hg, Se, Cd, As, Pb e Zn com o aumento da profundidade. Já a concentração de Sr, Ni, Cr e Cu aumentou com a profundidade, indicando a necessidade de estudos sobre sua mobilização na turfa.

Além da extração ácida, foi realizada extração com água ultrapura, sendo essa a fração

disponível apresentada na Tabela 5.4. A fração disponível foi então correlacionada com os resultados da digestão ácida indicando possível mobilidade dos íons metálicos livres presentes nas amostras.

**Tabela 5.4:** Concentração de alguns elementos na turfa a partir da extração com água ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) – (média (desvio padrão),  $n=3$ ).

Elemento	0–10 cm	10–20 cm	20–30 cm
Hg	n.d.	n.d.	n.d.
Se	n.d.	n.d.	n.d.
Sr	n.d.	n.d.	n.d.
Cd	n.d.	n.d.	n.d.
As	0,027 ( $\pm$ 0,003)	0,025 ( $\pm$ 0,001)	0,025 ( $\pm$ 0,002)
Ni	n.d.	n.d.	n.d.
Pb	0,011 ( $\pm$ 0,001)	n.d.	n.d.
Cr	n.d.	n.d.	n.d.
Cu	0,088 ( $\pm$ 0,002)	0,099 ( $\pm$ 0,001)	1,014 ( $\pm$ 0,003)
Zn	0,133 ( $\pm$ 0,001)	0,091 ( $\pm$ 0,001)	0,084 ( $\pm$ 0,002)

n.d. – não detectado.

Observa-se que Hg, Se, Sr, Cd, Ni, Cr e Pb não apresentaram dessorção significativa na extração aquosa, indicando baixa mobilidade destes elementos pela fase sólida estudada, o que pode ser interpretado como um aspecto positivo, se for considerada a possibilidade de aplicação do material para remediação de área contaminada. Os íons metálicos Zn e Cu foram os que apresentaram maior concentração na digestão ácida e maior dessorção na extração aquosa indicando sorção preferencial de esfera externa e facilidade de mobilização.

Analisando os espectros de emissão dispersiva dos microelementos obtidos por microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.2), pode-se observar que há uma grande quantidade de Si nas amostras, possivelmente relacionado à grande quantidade de areia (82%). Na análise semiquantitativa, também em maior quantidade, aparecem Al, Zn, Fe, Ca, K e Ti. Nas micrografias de MEV das amostras *in natura*, figuras 5.3, 5.4 e 5.5, aparecem grânulos em formato de pequenos bastões, que possivelmente são basalto de acordo com as características apresentadas por Gutnikov et al. (2013). O basalto é constituído basicamente por minerais de silício, alumínio e ferro, na forma de piroxênios (augita), plagioclásios (labradorita) e magnetita. A composição química aproximada do basalto é de 43 a 47% de  $\text{SiO}_2$ , 11 a 13% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 a 12% de  $\text{CaO}$  e 8 a 10% de  $\text{MgO}$ , além de outros óxidos que estão presentes em percentagens inferiores a 5%.

As amostras *in natura* mostram características de turfa natural, com vestígios de plantas (Figuras 5.3 a 5.5), heterogeneidade granulométrica dos constituintes com presença significativa de uma fase mineral, além de baixo grau de esfericidade e arredondamento. Para as amostras de 0–10 cm e 10–20 cm, foi observada a presença de diatomáceas (Figura 5.6), muito

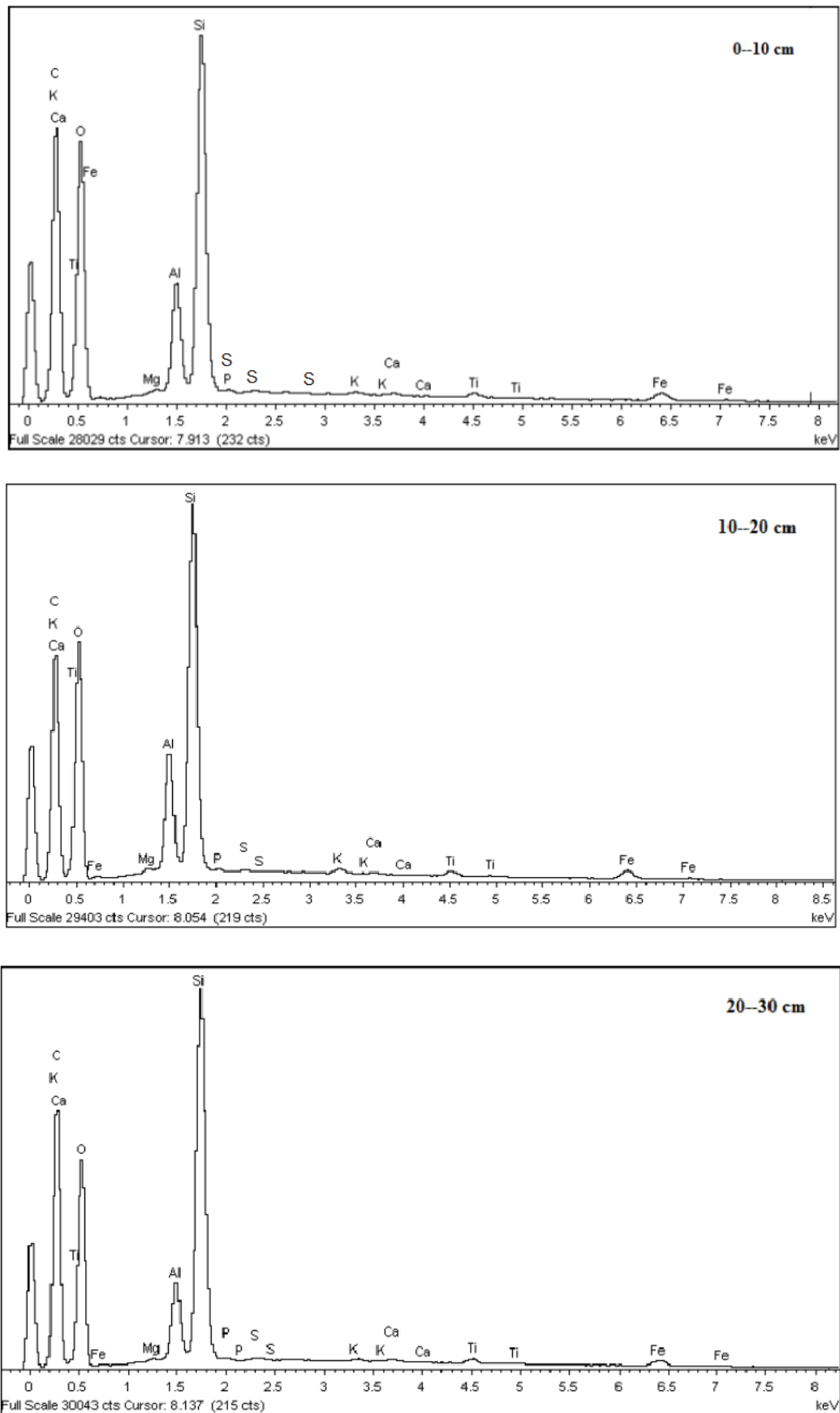


Figura 5.2: Espectros de energia dispersiva por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

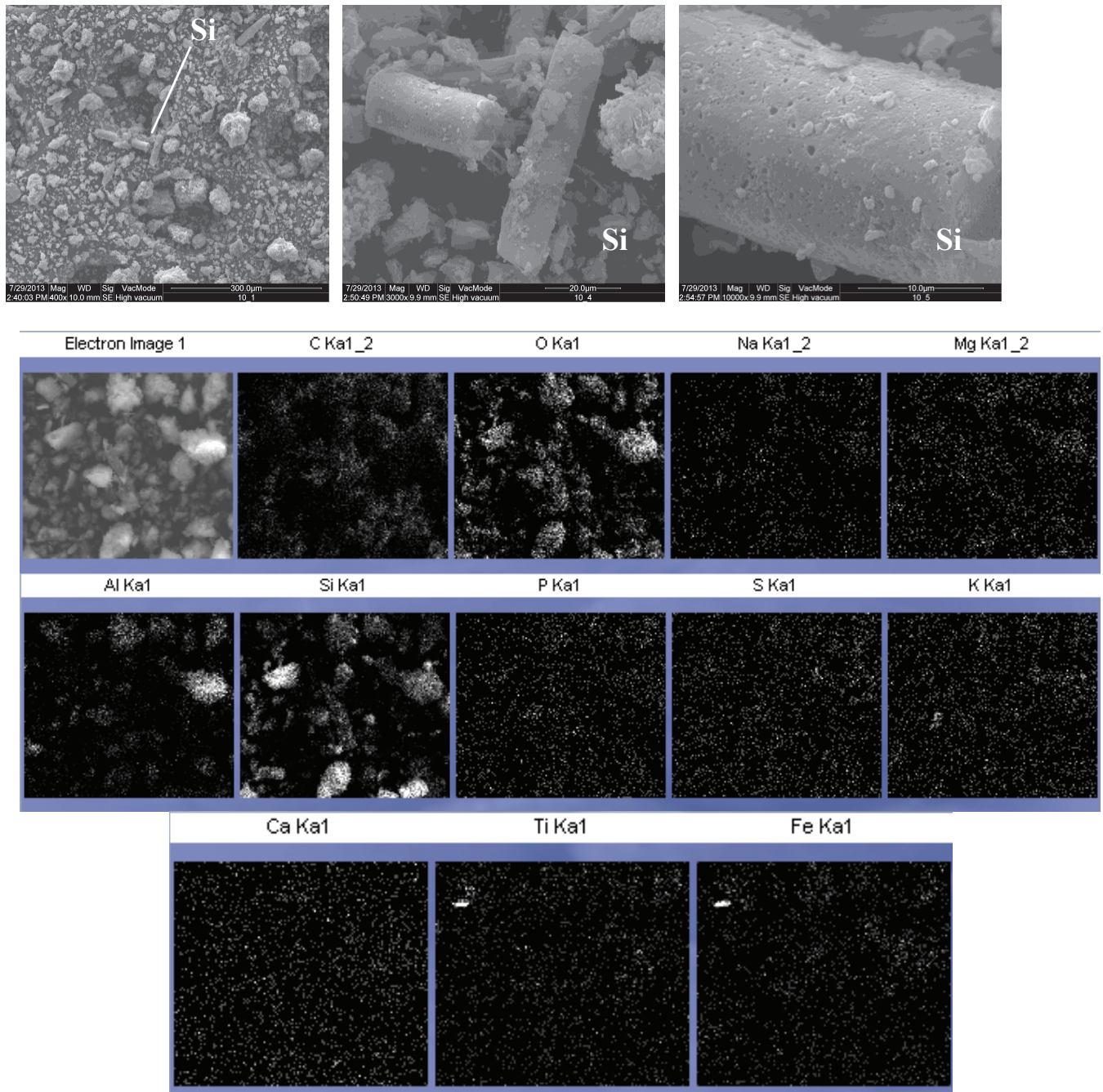


Figura 5.3: Micrografias de MEV das amostras de 0–10 cm.

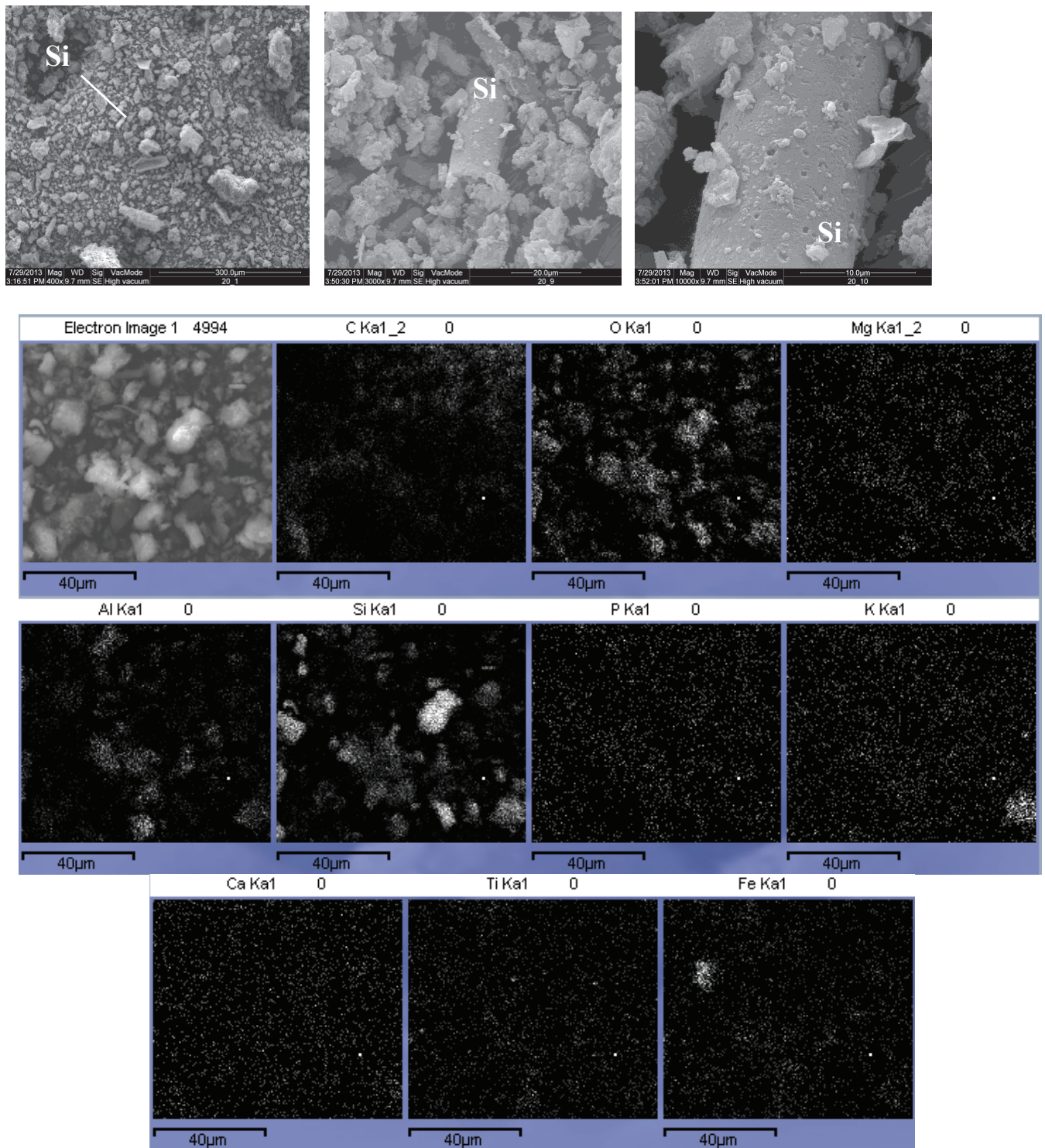


Figura 5.4: Micrografias de MEV das amostras de 10–20 cm.

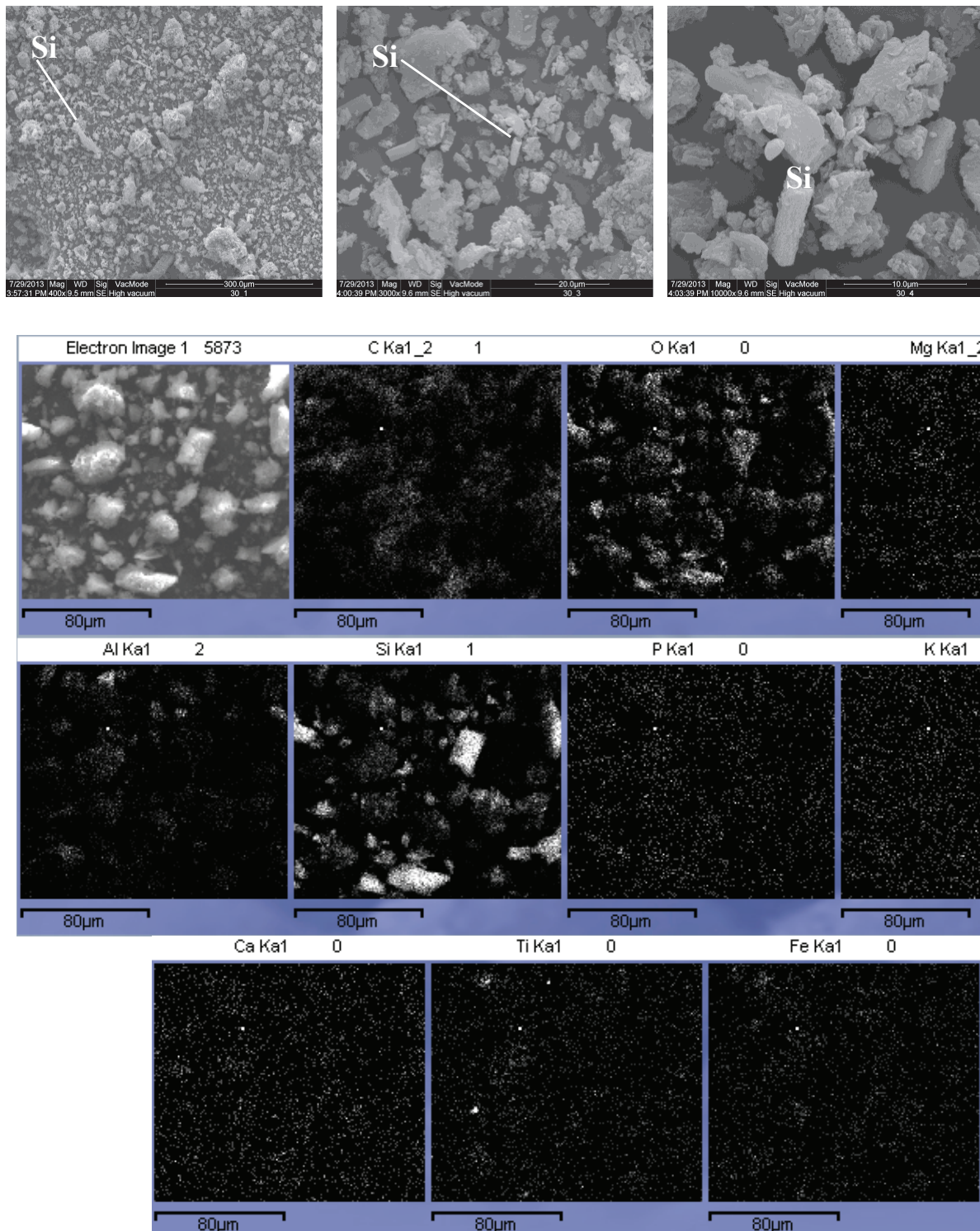
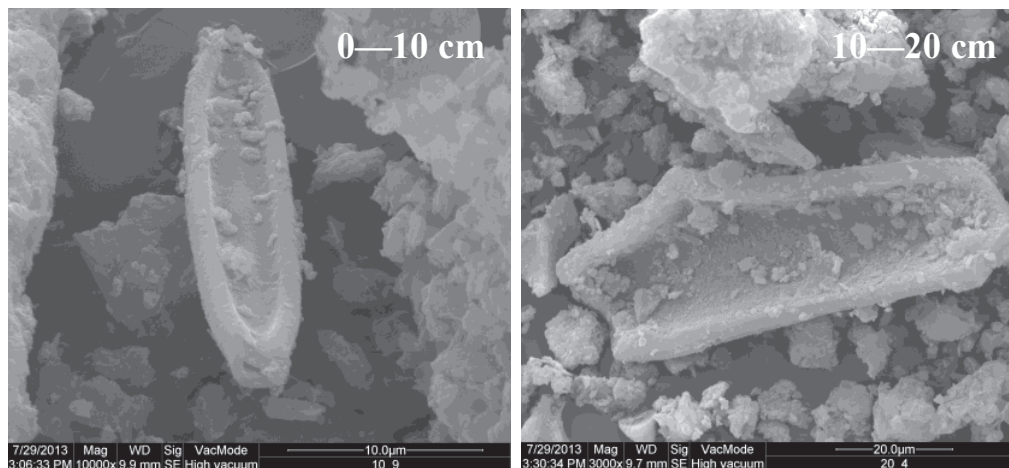


Figura 5.5: Micrografias de MEV das amostras de 20–30 cm.

encontradas em ambientes com alto teor de umidade.



**Figura 5.6:** Diatomáceas em amostras de turfa por MEV.

A avaliação dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização das três amostras de turfa, principalmente com relação à porcentagem de matéria orgânica, CTC e presença de fase mineral, indicam condições favoráveis à utilização da turfa nos ensaios de sorção.

## 5.2 Estudos de Sorção e Dessorção

Para os experimentos de sorção e dessorção não foram feitos ajustes de pH, pois os valores em  $\text{CaCl}_2$  apresentaram-se acima do PCZ, indicando que a superfície da turfa está carregada negativamente, e também porque é interessante realizar os ensaios de maneira mais próxima possível das características reais da amostra, como encontrada no ambiente.

As isotermas de sorção e dessorção foram ajustadas pelo modelo modificado de Freundlich–Langmuir, equação (5.1), por considerar mais de um tipo de sítio de interação:

$$C_{sorb} = \frac{b_1(K_1C_{eq})^{n_1}}{1 + (K_1C_{eq})^{n_1}} + \frac{b_2(K_2C_{eq})^{n_2}}{1 + (K_2C_{eq})^{n_2}} \quad (5.1)$$

sendo,  $C_{sorb}$  a concentração sorvida do metal,  $C_{eq}$  a concentração do metal em solução após atingir equilíbrio,  $b$  a capacidade máxima de sorção e o número de sítios de interação,  $K$  a energia de interação dos sítios de sorção e dessorção, e  $n$  o parâmetro de heterogeneidade.

Para a utilização deste modelo fez-se necessário definir alguns parâmetros como a concentração dos íons metálicos no início do experimento ( $C_i$ ) e a concentração em equilíbrio, após a sorção ( $C_{eq}$ ). Por balanço de massas, a quantidade sorvida ( $C_{sorb}$ ) do metal em cada amostra de turfa é dada pela diferença entre a concentração inicial e a em equilíbrio. Com estes parâmetros foi possível então construir as isotermas aplicando o modelo modificado de

Freundlich-Langmuir e, assim avaliar os processos de sorção e dessorção das três amostras de turfa (profundidades 0–10, 10–20 e 20–30 cm), consideradas para possível utilização em remediação de ambientes contaminados com os íons metálicos Cd, Pb e Hg.

As isotermas das amostras de turfa avaliadas para Cd, Pb e Hg nas 3 profundidades de coleta são apresentadas nas Figuras 5.7, 5.9 e 5.8 respectivamente, e os parâmetros de sorção e dessorção constam na Tabela 5.5. Os coeficientes de determinação do ajuste ( $R^2 > 0,97$ ) demonstram que o modelo modificado de Freundlich–Langmuir pode ser aplicado para descrever os processos de sorção e dessorção dos três elementos em questão.

O formato das isotermas para sorção (em vermelho) e dessorção (em azul) nas Figuras 5.7 a 5.8, com dois pontos de curvatura, sugerem mais de um tipo de sítio de interação (pelo menos dois), descritos por  $K_i$  e  $b_i$  ( $i=1$  ou  $2$ ), do modelo de Freundlich–Langmuir.

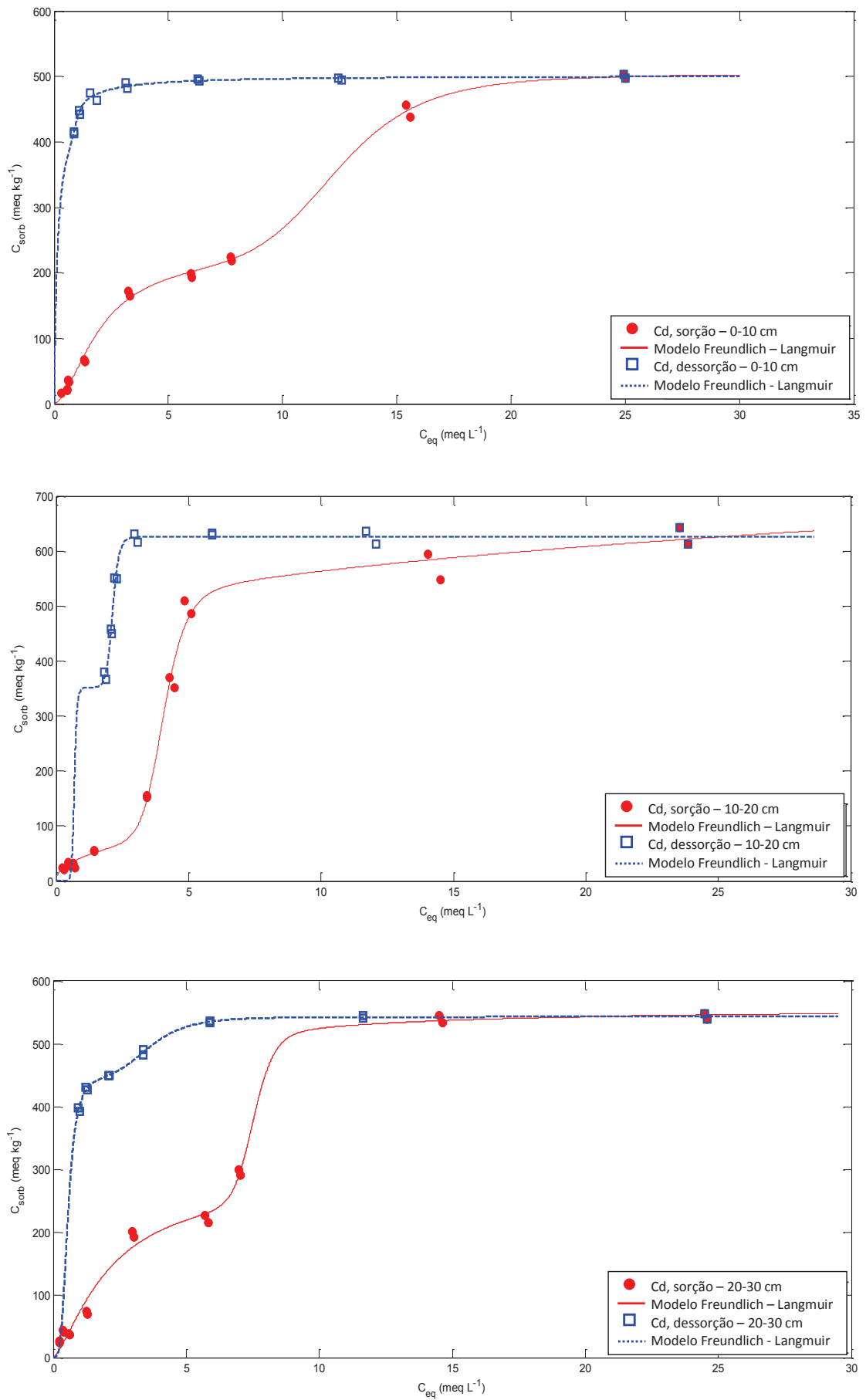
Analisando quantidade de MO, CTC (Tabela 5.2) e proporção de silte, argila e areia (Tabela 5.1) notamos que os valores não são muito divergentes com a profundidade. Assim, lançando mão destes dados, e analisando as isotermas e os parâmetros de sorção das três amostras, na Tabela 5.5, foi possível inferir sobre os processos de sorção e dessorção.

A capacidade máxima de sorção, dada pela soma  $b_1 + b_2$  normalmente está relacionada à CTC, não devendo ultrapassar estes valores. O ajuste pelo modelo duplo de Freundlich–Langmuir apresentou valores abaixo da CTC, indicando que há um potencial ainda maior de sorção. Sítios de interação de índices 1 e 2, aparentemente tem energias de interação que diferem entre si, demonstrando que a turfa pode promover interações em sítios específicos, além da interação eletrostática. Pb e Hg parecem associar-se à superfície da turfa com uma energia maior ( $K_2$ ), enquanto Cd tem apresentado os menores valores de energia de interação  $K_1$ . Pode-se observar um número alto de sítios de interação de menor energia e um número baixo de sítios de maior energia de interação.

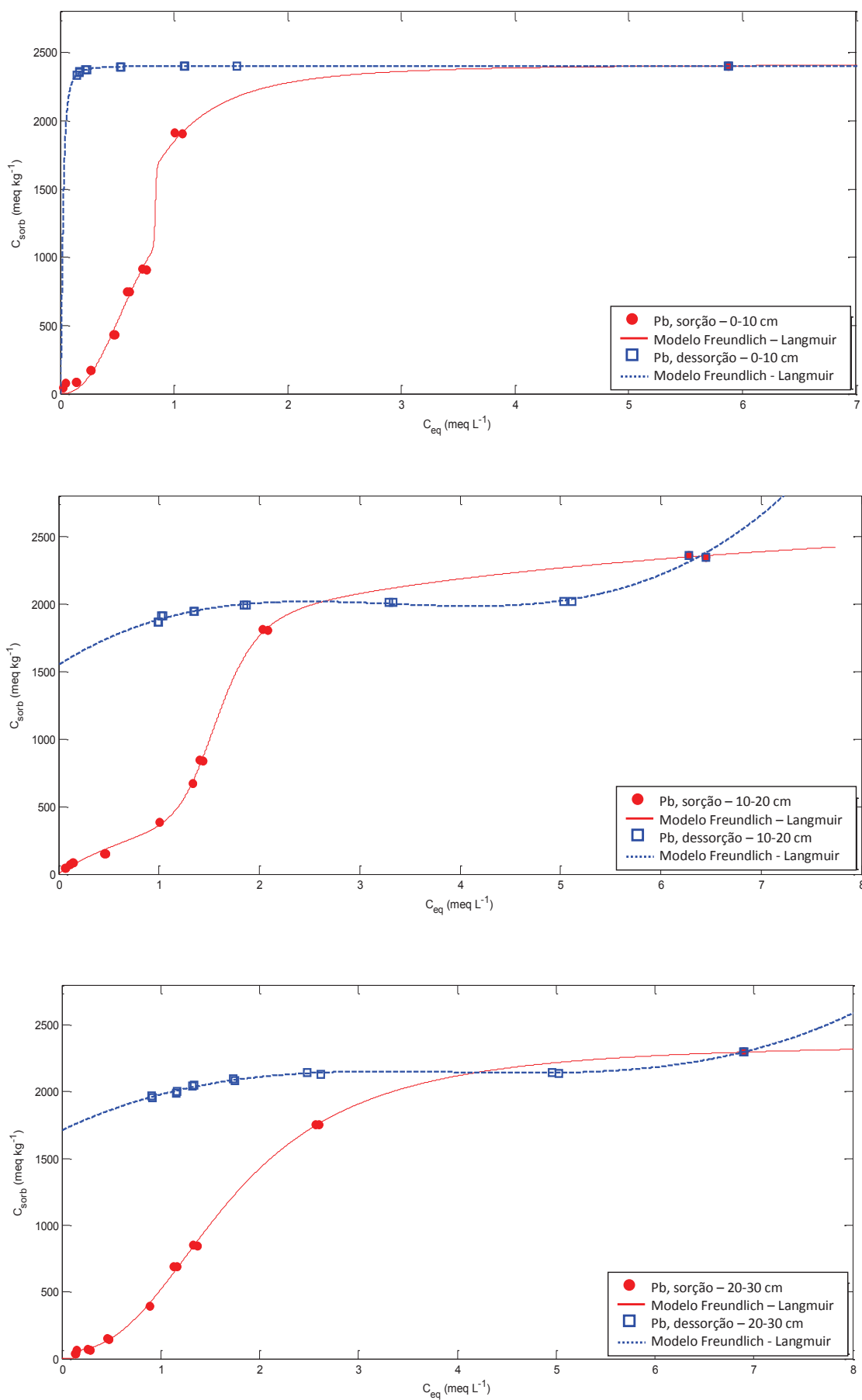
Nas tabelas 5.6, 5.7 e 5.8 são apresentados os valores de concentração sorvida para cada um dos íons metálicos, em que os íons de  $Hg^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  demonstraram ter capacidade de sorção pela turfa bem maior que para os íons de  $Cd^{2+}$ .

Evidência de sorção efetiva pode ser encontrada nas alterações do pH pré e pós sorção como apresentado nas tabelas 5.6 a 5.8. Com a liberação de prótons para a solução, uma das consequências do processo de sorção de cátions, os valores de pH são diminuídos (VIDAL et al., 2009). Os valores de pH pré-sorção dos íons metálicos foram em media 5,34, diminuindo cerca de duas unidades após a sorção, para 3,37, o que pode ser associado aos processos de troca catiônica, já que com a troca catiônica ocorre a liberação de prótons na solução.

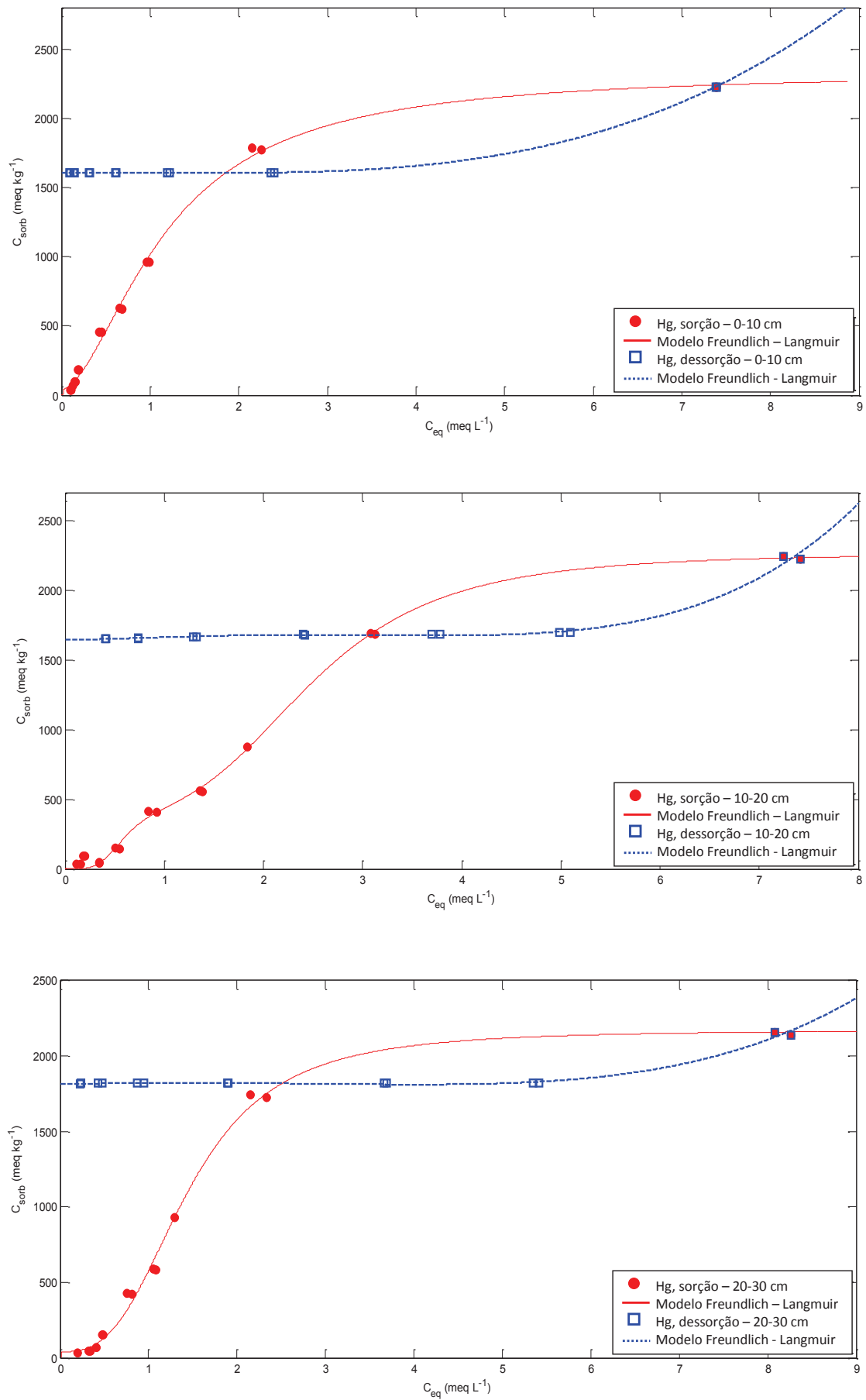
Com relação às propriedades dos íons metálicos, eletronegatividade, classificação de Pearson (PEARSON, 1963) e constante de hidrólise são conhecidas por afetar a sorção do metal



**Figura 5.7:** Isothermas de sorção e dessorção de Cd<sup>2+</sup> em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm.



**Figura 5.8:** Isotermas de sorção e dessorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm.



**Figura 5.9:** Isotermas de sorção e dessorção de  $\text{Hg}^{2+}$  em amostras de turfa: 0–10 cm, 10–20 cm e 20–30 cm.

**Tabela 5.5:** Parâmetros de sorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  em amostras de turfa;  $K$  ( $\text{L meq}^{-1}$ ) e  $b$  ( $\text{meq kg}^{-1}$ ), e índices de histerese relativos aos processos de dessorção.

Amostra cm	$K_1$	$b_1$	$K_2$	$b_2$	$R^2$	RMSE	IH
$\text{Cd}^{2+}$							
0-10	0,080	274,5	0,492	230,5	0,9982	8,853	0,9625
10-20	0,0001	288,8	0,246	439,7	0,9932	24,24	0,9750
20-30	0,133	269,5	0,467	285,6	0,9947	17,27	0,9711
$\text{Pb}^{2+}$							
0-10	1,381	1840	1,195	573,7	0,9969	24,90	0,9986
10-20	0,211	1624	0,6305	1434	0,9994	24,58	0,9981
20-30	0,5786	2307	7,367	56,39	0,9994	22,74	0,9979
$\text{Hg}^{2+}$							
0-10	0,8386	2298	49,09	38,25	0,9974	46,89	0,9979
10-20	0,4001	1848	1,686	416,4	0,9976	44,82	0,9976
20-30	0,6901	2132	64,8	40,18	0,9961	46,31	0,9976

(STUMM, 1992; HUHEEY; KEITER; KEITER, 1993; MCBRIDE, 1994; SAHA; TANIGUCHI; SAKURAI, 2002; FLOGEAC; GUILON; APLINCOURT, 2007). Neste contexto, íons metálicos com constante de hidrólise maior,  $K_h$ , são sorvidos especificamente em uma maior extensão (ALLOWAY, 1995).

De acordo com Stumm (STUMM, 1992), que apresenta uma correlação entre sorção e hidrólise, há uma tendência dos íons metálicos interagirem quimicamente com a superfície e a uma certa faixa de pH, para formar hidróxido-espécies. Os primeiros valores de  $\text{p}K_h$  para os íons metálicos estudados são  $\text{Hg}(3,4)$ ,  $\text{Pb}(7,7)$  e  $\text{Cd}(10,1)$  (FISCHER; TARR; MIESSLER, 2013; BAES; MESMER, 1976), o que é consistente com a sequência de energia de interação do metal com a superfície da turfa, maior para mercúrio e menor para cádmio, observada na Tabela 5.5. É interessante destacar que os processos de sorção ocorreram em uma faixa de pH baixa (de 3,0 a 4,0), como o observado por outros pesquisadores (YIN et al., 1995). No caso do íon  $\text{Hg}^{2+}$ , a complexação por ligantes como grupos  $\text{OH}^-$ , a sorção tem sido afetada significativamente pelos colóides do solo, e a sorção por sílica aumenta abruptamente na faixa de pH de 2,0 a 4,0.

Relações podem ser estabelecidas entre a capacidade de sorção da turfa com relação aos íons metálicos estudados e a estrutura observada nos espectros EDS e nas micrografias de MEV, figuras 5.10 a 5.12, nas quais podem ser observadas mudanças pós-sorção. O metal em sorção aparece em picos do espectro de energia dispersiva, enquanto o cálcio desaparece completamente, sugerindo processos de troca catiônica. As micrografias, mostradas nas figuras 5.3 a 5.5, pré-sorção, apresentam o cálcio disperso por toda a amostra, podendo estar participando diretamente dos processos de troca de íons da superfície da turfa, com envolvimento tanto da matéria orgânica, como da fase mineral nos processos sortivos dos três íons metálicos. O íon sorvido, nas figuras 5.14 a 5.18, parece acompanhar a dispersão de alumínio,

**Tabela 5.6:** Resultados dos estudos de sorção do  $\text{Cd}^{2+}$  em amostras de turfa (média (desvio padrão),  $n=2$ ).

Ci	Ceq	Csorb	Csorb	Csorb	pH	pH
— (meq L <sup>-1</sup> ) —		(meq kg <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> )	(%)	pré-sorção	pós-sorção
amostra 0–10 cm						
0,50	0,331 (0,001)	16,55 (0,14)	930,11 (7,95)	33,33 (0,28)	5,38(0,01)	3,53 (0,01)
0,80	0,581 (0,003)	21,32 (0,28)	1198,18 (15,90)	26,84 (0,36)	5,37 (0,00)	3,52 (0,01)
0,97	0,622 (0,021)	34,36 (0,25)	1931,03 (15,24)	35,60 (0,12)	5,36(0,01)	3,55(0,00)
1,99	1,330 (0,028)	65,72 (0,83)	3693,46 (58,96)	33,07 (0,42)	5,36 (0,00)	3,49 (0,01)
4,97	3,281 (0,044)	168,46 (4,38)	9467,45 (46,38)	33,93 (0,88)	5,34 (0,00)	3,45 (0,04)
7,98	6,014 (0,036)	196,40 (3,61)	11037,68 (20,67)	24,62 (0,45)	5,35 (0,00)	3,46 (0,01)
9,96	7,746 (0,045)	221,12 (4,45)	12426,94 (25,36)	22,21 (0,45)	5,34 (0,01)	3,39 (0,01)
19,97	15,492 (0,127)	447,66 (2,73)	25158,49 (71,31)	22,42 (0,64)	5,31 (0,01)	3,36 (0,01)
29,98	24,990 (0,002)	498,55 (0,21)	28018,51 (11,92)	16,63 (0,01)	5,28 (0,01)	3,34 (0,01)
amostra 10–20 cm						
0,50	0,273 (0,029)	22,40 (0,90)	1258,88 (62,93)	45,12 (0,84)	5,49 (0,01)	3,33 (0,01)
0,80	0,486 (0,056)	30,87 (0,59)	1734,89 (33,94)	38,87 (0,43)	5,47 (0,01)	3,30 (0,01)
0,97	0,683 (0,054)	28,21 (0,37)	1585,40 (32,02)	29,23 (,12)	5,46 (0,00)	3,27 (0,01)
1,99	1,437 (0,006)	55,07 (0,64)	3094,93 (35,77)	27,71 (0,32)	5,47 (0,01)	3,24 (0,01)
4,97	3,428 (0,012)	153,81 (1,20)	8644,12 (67,56)	30,98 (0,24)	5,46 (0,01)	3,20 (0,01)
7,98	4,372 (0,1233)	360,55 (2,30)	20262,91 (69,47)	45,20 (,54)	5,46 (0,01)	3,17 (0,01)
9,96	4,976 (0,166)	498,12 (6,62)	27994 (33,88)	50,03 (1,67)	5,42 (0,00)	3,14 (0,01)
19,97	14,259 (0,334)	571,01 (3,45)	32090,76 (19,67)	28,60 (1,67)	5,42 (0,01)	3,10 (0,02)
29,98	23,694 (0,216)	628,10 (2,64)	35299,22 (11,03)	20,95 (0,72)	5,40 (0,01)	3,08 (0,00)
amostra 20–30 cm						
0,50	0,245 (0,013)	25,15 (1,27)	1413,43 (71,53)	50,65 (0,56)	5,38 (0,00)	3,92 (0,00)
0,80	0,374 (0,025)	42,07 (2,47)	2364,33 (39,09)	52,97 (0,12)	5,38 (0,01)	3,65 (0,01)
0,97	0,598 (0,011)	36,76 (1,06)	2065,91 (59,61)	38,09 (1,10)	5,35 (0,00)	3,58 (0,01)
1,99	1,277 (0,030)	71,07 (3,04)	3994,13 (70,88)	35,76 (1,53)	5,36 (0,00)	3,66 (0,00)
4,97	3,008 (0,060)	195,81 (6,01)	11004,52 (37,78)	39,43 (1,21)	5,35 (0,01)	3,51 (0,01)
7,98	5,771 (0,085)	220,65 (8,49)	12400,53 (76,87)	27,66 (1,06)	5,34 (0,00)	3,49 (0,02)
9,96	7,008 (0,065)	294,87 (6,51)	16571,69 (65,60)	29,62 (0,65)	5,33 (0,00)	3,48 (0,01)
19,97	14,566 (0,088)	540,26 (8,77)	30362,61 (49,77)	27,06 (0,44)	5,32 (0,01)	3,45 (0,01)
29,98	24,540 (0,062)	543,55 (6,15)	30547,51 (34,73)	18,13 (0,21)	5,29 (0,01)	3,39 (0,01)

Ci: concentração inicial; Ceq: concentração em equilíbrio; Csorb: concentração sorvida.

**Tabela 5.7:** Resultados dos estudos de sorção do  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras de turfa (média (desvio padrão),  $n=2$ ).

Ci	Ceq	Csorv	Csorv	Csorv	pH	pH
— (meq L <sup>-1</sup> ) —		(meq kg <sup>-1</sup> )	(mg kg <sup>-1</sup> )	(%)	pré-sorção	pós-sorção
amostra 0–10 cm						
0,48	0,028 (0,003)	44,83 (0,31)	2519,45 (7,49)	94,20 (0,65)	5,38 (0,00)	3,55 (0,01)
0,80	0,048 (0,000)	75,20 (0,01)	4226,24 (0,79)	93,99 (0,02)	5,38 (0,01)	3,50 (0,00)
0,96	0,143 (0,009)	81,43 (0,92)	4576,37 (5,66)	85,09 (0,96)	5,35 (0,00)	3,47 (0,01)
1,96	0,272 (0,005)	168,53 (0,47)	9471,39 (6,23)	86,12 (0,24)	5,36 (0,00)	3,36 (0,00)
4,82	0,476 (0,009)	434,48 (0,92)	24417,78 (5,66)	90,12 (0,19)	5,35 (0,01)	3,18 (0,03)
8,05	0,600 (0,013)	744,97 (1,32)	41867,03 (7,31)	92,55 (0,16)	5,34 (0,00)	3,13 (0,01)
9,83	0,739 (0,028)	909,41 (2,75)	51108,56 (14,59)	92,48 (0,28)	5,33 (0,00)	3,01 (0,04)
20,11	1,038 (0,046)	1907,61 (4,60)	107207,40 (28,70)	94,84 (0,23)	5,32 (0,01)	2,95 (0,10)
29,87	5,875 (0,004)	2399,91 (0,41)	134874,94 (23,05)	80,33 (0,01)	5,29 (0,01)	2,82 (0,01)
amostra 10–20 cm						
0,48	0,069 (0,008)	40,69 (0,76)	2286,78 (42,92)	85,50 (1,60)	5,46 (0,01)	3,55 (0,00)
0,80	0,113 (0,002)	68,76 (0,21)	3864,31 (11,92)	85,94 (0,27)	5,45 (0,00)	3,51 (0,00)
0,96	0,145 (0,004)	81,24 (0,37)	4565,69 (20,66)	84,89 (0,38)	5,43 (0,01)	3,52 (0,01)
1,96	0,461 (0,010)	149,62 (1,04)	8408,36 (58,42)	76,46 (0,53)	5,44 (0,01)	3,42 (0,02)
4,82	1,008 (0,001)	381,32 (0,09)	21429,90 (5,17)	79,10 (0,02)	5,43 (0,01)	3,29 (0,01)
8,05	1,340 (0,000)	671,02 (0,03)	37711,32 (1,59)	83,36 (0,00)	5,43 (0,01)	3,26 (0,01)
9,83	1,420 (0,022)	841,31 (2,21)	47281,34 (24,38)	85,56 (0,23)	5,40 (0,00)	3,27 (0,01)
20,11	2,061 (0,034)	1805,30 (3,42)	101457,86 (12,34)	89,75 (0,17)	5,39 (0,01)	3,14 (0,05)
29,87	6,368 (0,119)	2350,68 (11,94)	132108,22 (60,80)	78,69 (0,40)	5,37 (0,01)	3,05 (0,01)
amostra 20–30 cm						
0,48	0,137 (0,003)	33,91 (0,28)	1905,46 (5,50)	71,24 (0,58)	5,43 (0,00)	3,74 (0,01)
0,80	0,150 (0,001)	65,04 (0,06)	3655,25 (3,18)	81,29 (0,07)	5,42 (0,00)	3,57 (0,02)
0,96	0,275 (0,019)	68,24 (1,94)	3835,09 (10,89)	71,31 (2,02)	5,40 (0,00)	3,50 (0,07)
1,96	0,470 (0,015)	148,74 (1,53)	8358,91 (86,23)	76,01 (0,78)	5,41 (0,00)	3,47 (0,00)
4,82	0,889 (0,000)	393,15 (0,04)	22094,75 (1,99)	81,55 (0,01)	5,40 (0,01)	3,41 (0,01)
8,05	1,148 (0,026)	690,14 (2,63)	38785,87 (47,83)	85,73 (0,33)	5,40 (0,00)	3,37 (0,01)
9,83	1,352 (0,033)	848,16 (3,25)	47666,59 (82,80)	86,25 (0,33)	5,38 (0,00)	3,71 (0,01)
20,11	2,584 (0,022)	1753,08 (2,19)	98523,10 (23,19)	87,16 (0,11)	5,37 (0,01)	3,60 (0,04)
29,87	6,901 (0,003)	2297,39 (0,30)	129113,04 (17,09)	76,90 (0,01)	5,34 (0,01)	3,32 (0,01)

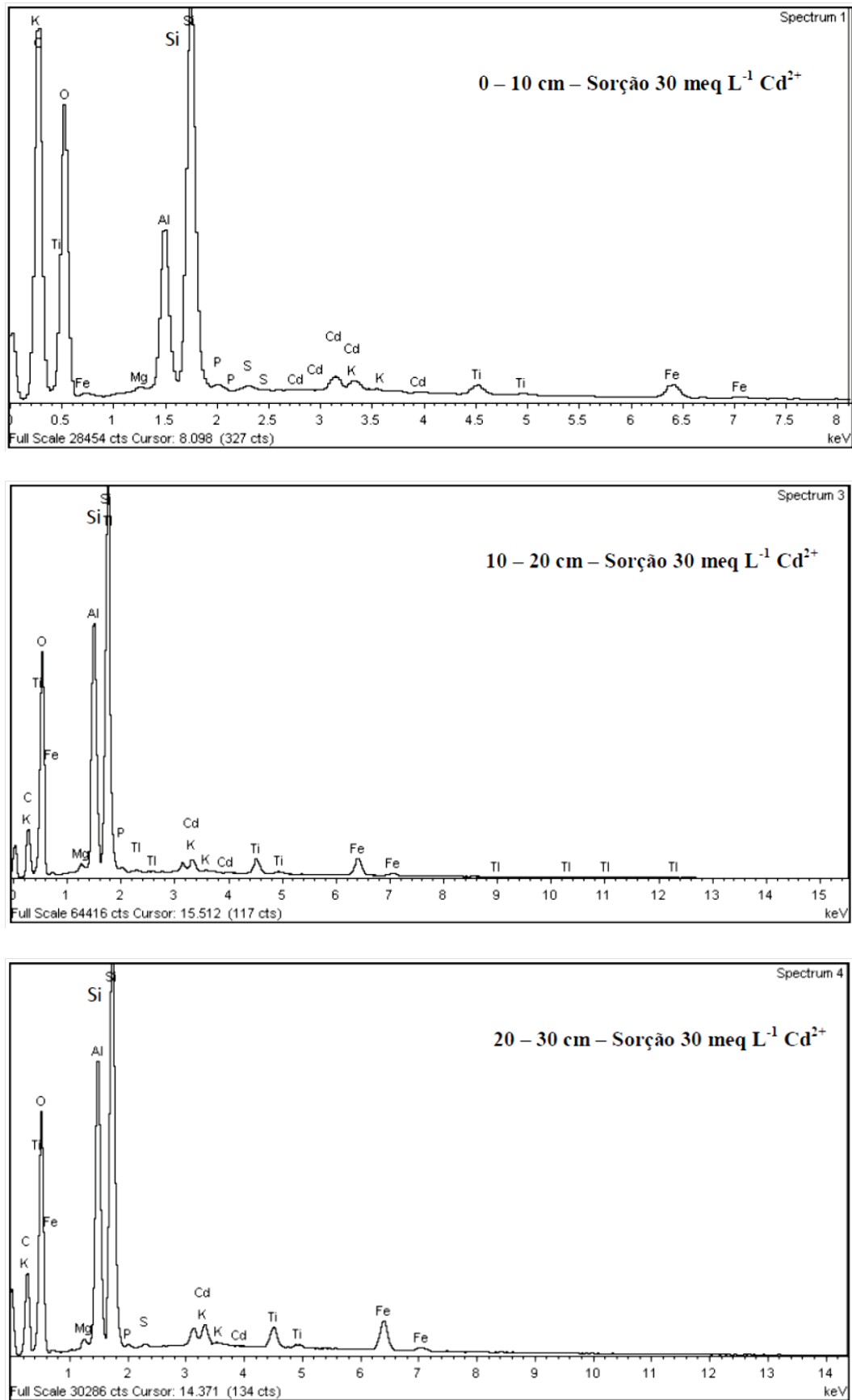
Ci: concentração inicial; Ceq: concentração em equilíbrio; Csorv: concentração sorvida.

**Tabela 5.8:** Resultados dos estudos de sorção do  $\text{Hg}^{2+}$  em amostras de turfa (média (desvio padrão),  $n=2$ ).

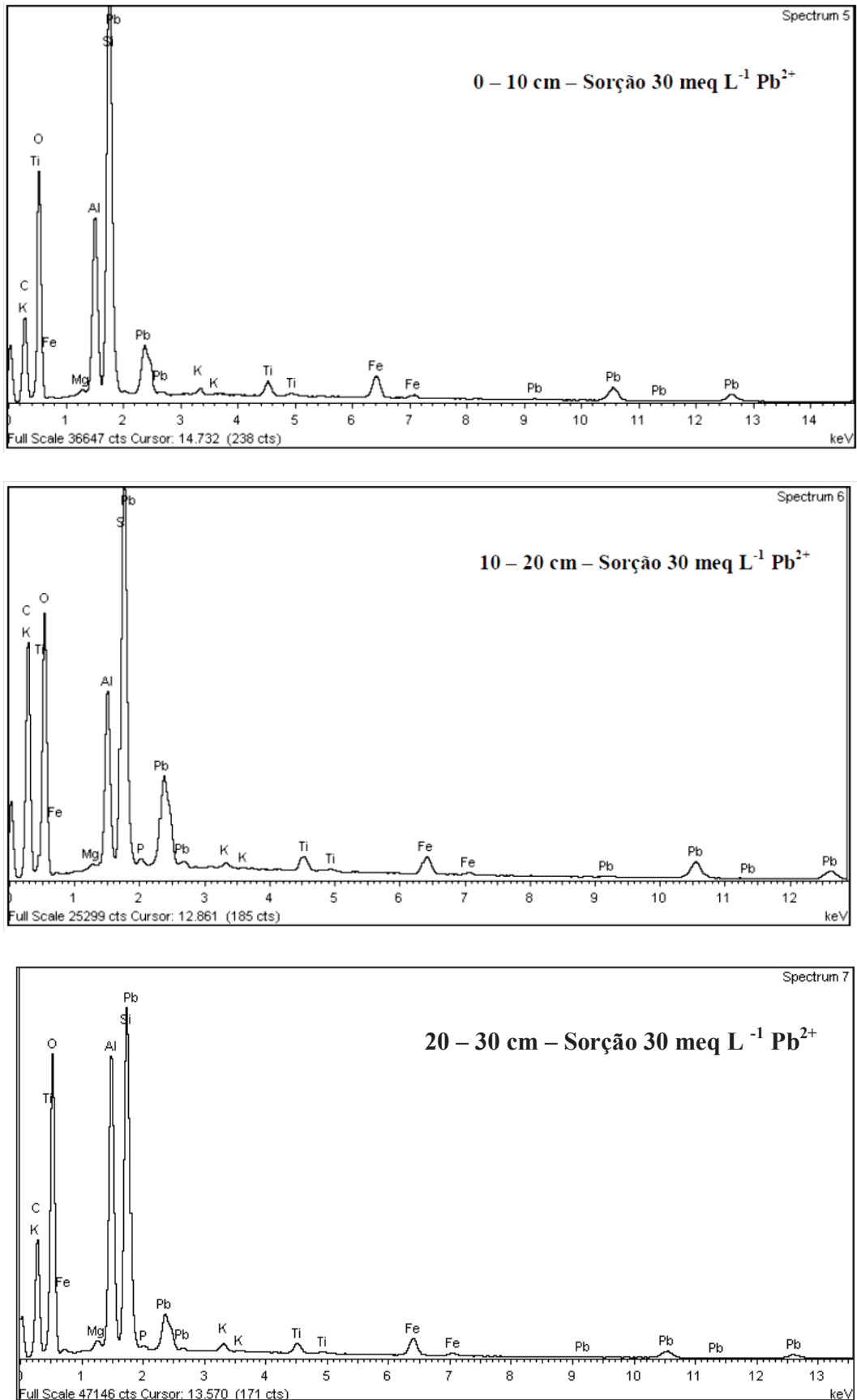
Ci — (meq L <sup>-1</sup> ) —	Ceq	Cserv (meq kg <sup>-1</sup> )	Cserv (mg kg <sup>-1</sup> )	Cserv (%)	pH pré-sorção	pH pós-sorção
amostra 0–10 cm						
0,50	0,106 (0,001)	39,35 (0,14)	2211,47 (7,95)	78,78 (0,28)	5,38 (0,00)	3,56 (0,01)
0,80	0,127 (0,001)	67,14 (0,07)	3773,27 (3,97)	84,15 (0,09)	5,37 (0,00)	3,52 (0,01)
1,10	0,154 (0,04)	94,43 (0,42)	5306,97 (23,84)	85,98 (0,39)	5,35 (0,00)	3,57 (0,00)
2,02	0,193 (0,010)	182,84 (0,99)	10275,61 (55,64)	90,45 (0,49)	5,36 (0,00)	3,48 (0,04)
5,01	0,445 (0,021)	456,26 (2,12)	25641,81 (19,22)	91,11 (0,42)	5,34 (0,00)	3,39 (0,01)
7,94	0,672 (0,025)	726,75 (2,47)	40843,35 (39,09)	91,54 (0,31)	5,34 (0,00)	3,38 (0,00)
10,58	0,977 (0,020)	959,92 (1,98)	53947,50 (11,27)	90,76 (0,19)	5,33 (0,00)	3,33 (0,03)
19,98	2,202 (0,078)	1777,86 (7,78)	99915,73 (47,13)	88,98 (0,39)	5,31 (0,00)	3,33 (0,01)
29,66	7,387 (0,006)	2226,99 (0,64)	125156,84 (35,77)	75,09 (0,02)	5,28 (0,01)	3,28 (0,01)
amostra 10–20 cm						
0,50	0,135 (0,027)	36,45 (2,69)	2048,49 (11,01)	72,97 (1,38)	5,49 (0,00)	3,10 (0,01)
0,80	0,349 (0,001)	44,94 (0,07)	2525,63 (3,97)	56,32 (0,09)	5,47 (0,00)	3,08 (0,01)
1,10	0,189 (0,012)	90,98 (1,20)	5113,08 (17,56)	82,84 (1,09)	5,46 (0,00)	3,05 (0,01)
2,02	0,530 (0,030)	149,14 (2,97)	8381,67 (16,91)	73,78 (1,47)	5,47 (0,00)	3,02 (0,01)
5,01	0,885 (0,060)	412,31 (6,01)	23171,82 (37,78)	82,34 (1,20)	5,46 (0,00)	2,98 (0,03)
7,94	1,374 (0,023)	556,50 (2,26)	31275,30 (17,17)	80,20 (0,33)	5,46 (0,01)	2,98 (0,01)
10,58	1,836 (0,003)	874,02 (0,28)	49119,92 (15,90)	82,64 (0,03)	5,42 (0,00)	2,98 (0,01)
19,98	3,102 (0,032)	1687,91 (3,18)	94860,54 (18,83)	84,48 (0,16)	5,42 (0,01)	2,96 (0,00)
29,66	7,331 (0,116)	2232,54 (11,60)	125468,75 (51,73)	75,28 (0,39)	5,40 (0,01)	2,94 (0,01)
amostra 20–30 cm						
0,50	0,195 (0,002)	30,50 (0,22)	1713,82 (12,32)	61,05 (0,44)	5,41 (0,00)	3,87 (0,01)
0,80	0,335 (0,012)	46,31 (1,17)	2602,62 (65,97)	58,04 (1,47)	5,40 (0,01)	3,88 (0,08)
1,10	0,409 (0,001)	68,96 (0,09)	3875,27 (5,17)	62,78 (0,08)	5,38 (0,00)	3,84 (0,06)
2,02	0,479 (0,006)	154,20 (0,64)	8666,04 (35,77)	76,28 (0,31)	5,39 (0,00)	3,77 (0,00)
5,01	0,782 (0,043)	422,60 (4,29)	23750,12 (24,82)	84,39 (0,86)	5,37 (0,01)	3,72 (0,02)
7,94	1,067 (0,019)	587,19 (1,87)	33000,08 (14,91)	84,62 (0,27)	5,37 (0,00)	3,56 (0,09)
10,58	1,294 (0,001)	928,26 (0,06)	52168,21 (3,18)	87,77 (0,01)	5,35 (0,00)	3,53 (0,10)
19,98	2,244 (0,127)	1773,66 (12,72)	99679,41 (17,91)	88,77 (0,64)	5,34 (0,01)	3,34 (0,01)
29,66	8,171 (0,129)	2148,54 (12,88)	120747,67 (23,65)	72,45 (0,43)	5,31 (0,01)	3,32 (0,02)

Ci: concentração inicial; Ceq: concentração em equilíbrio; Cserv: concentração sorvida.

para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , e também do oxigênio e do enxofre, principalmente no caso do  $\text{Hg}^{2+}$ .



**Figura 5.10:** Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa.



**Figura 5.11:** Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de  $Pb^{2+}$  a 30 meq  $L^{-1}$  sobre a turfa.

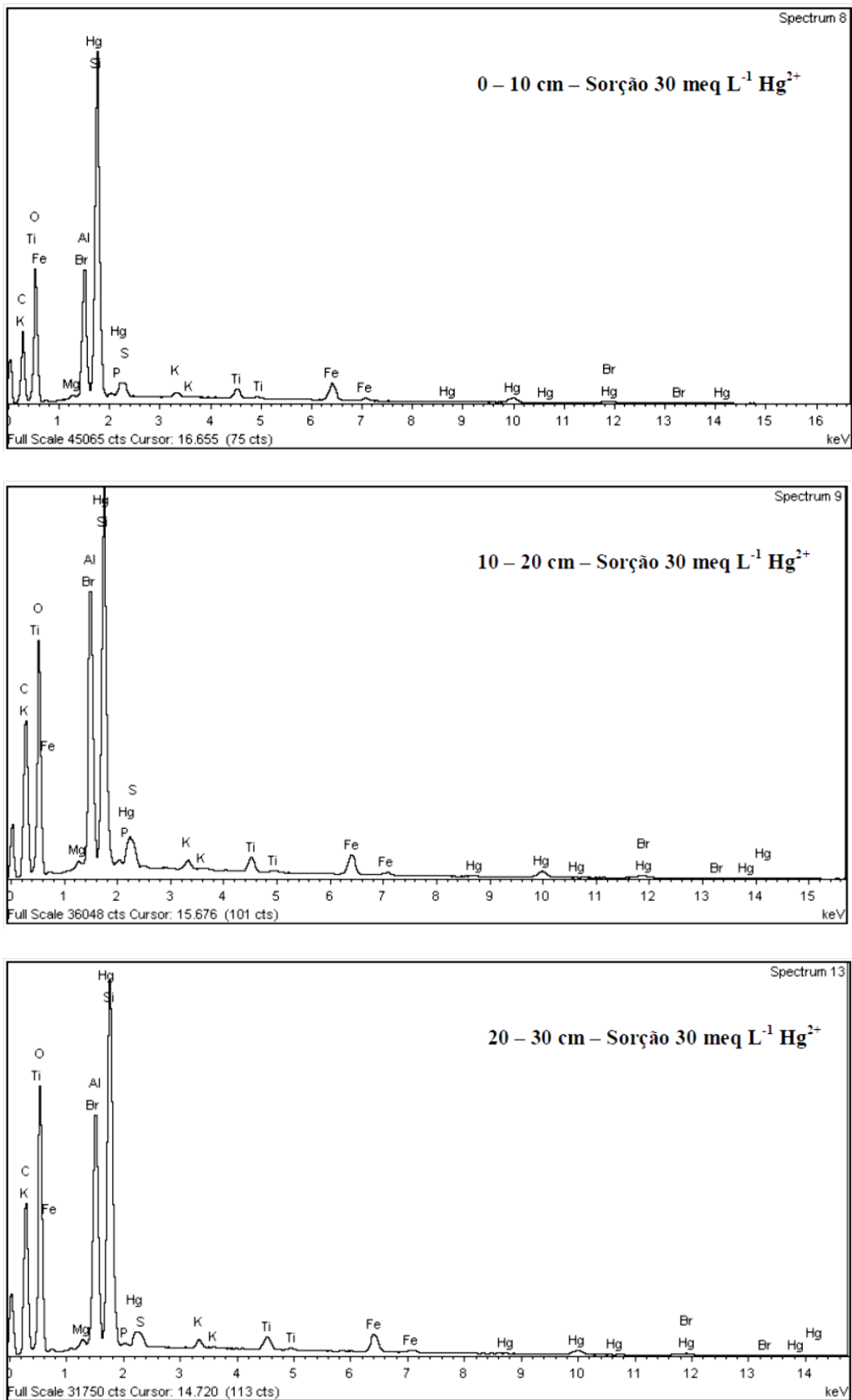
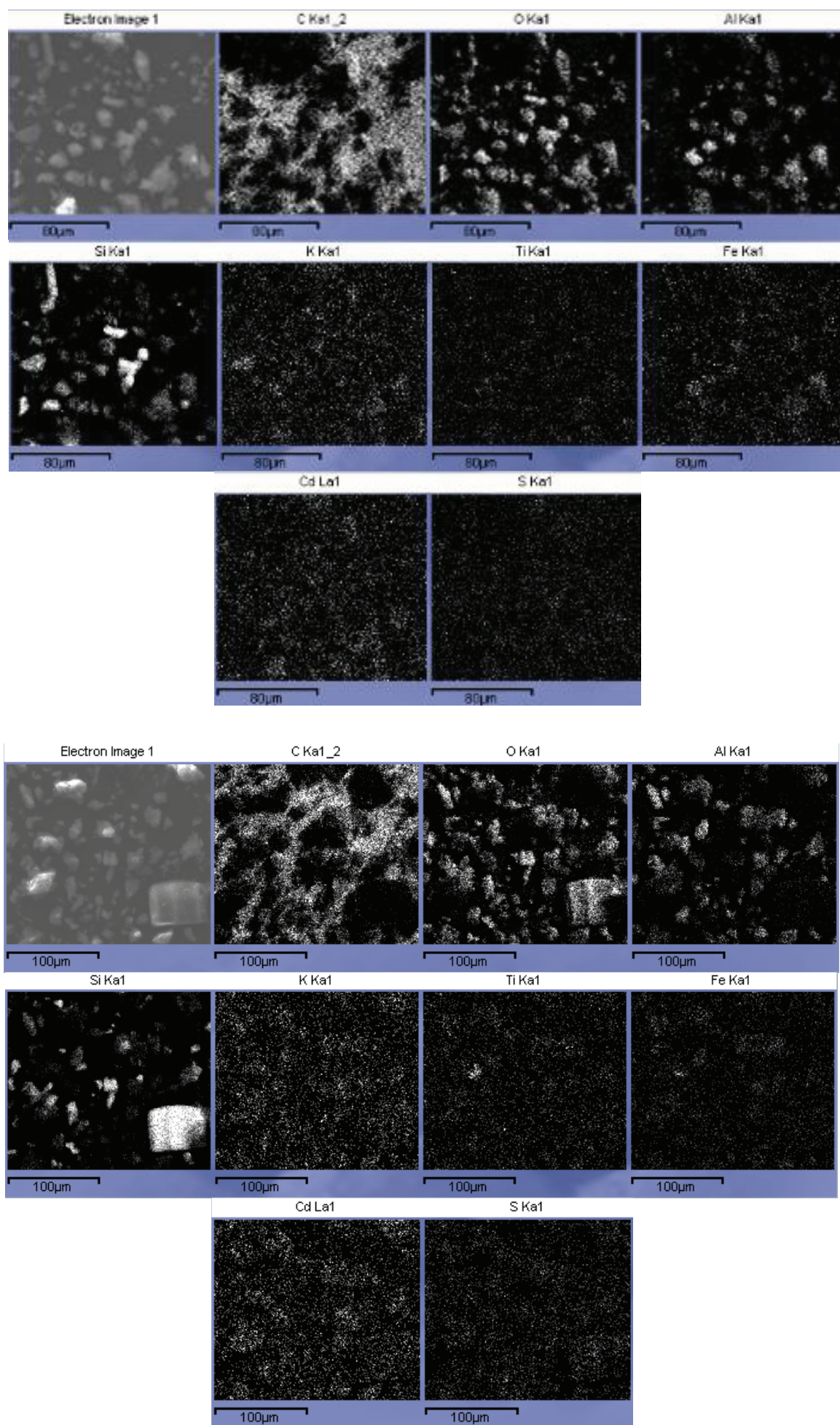
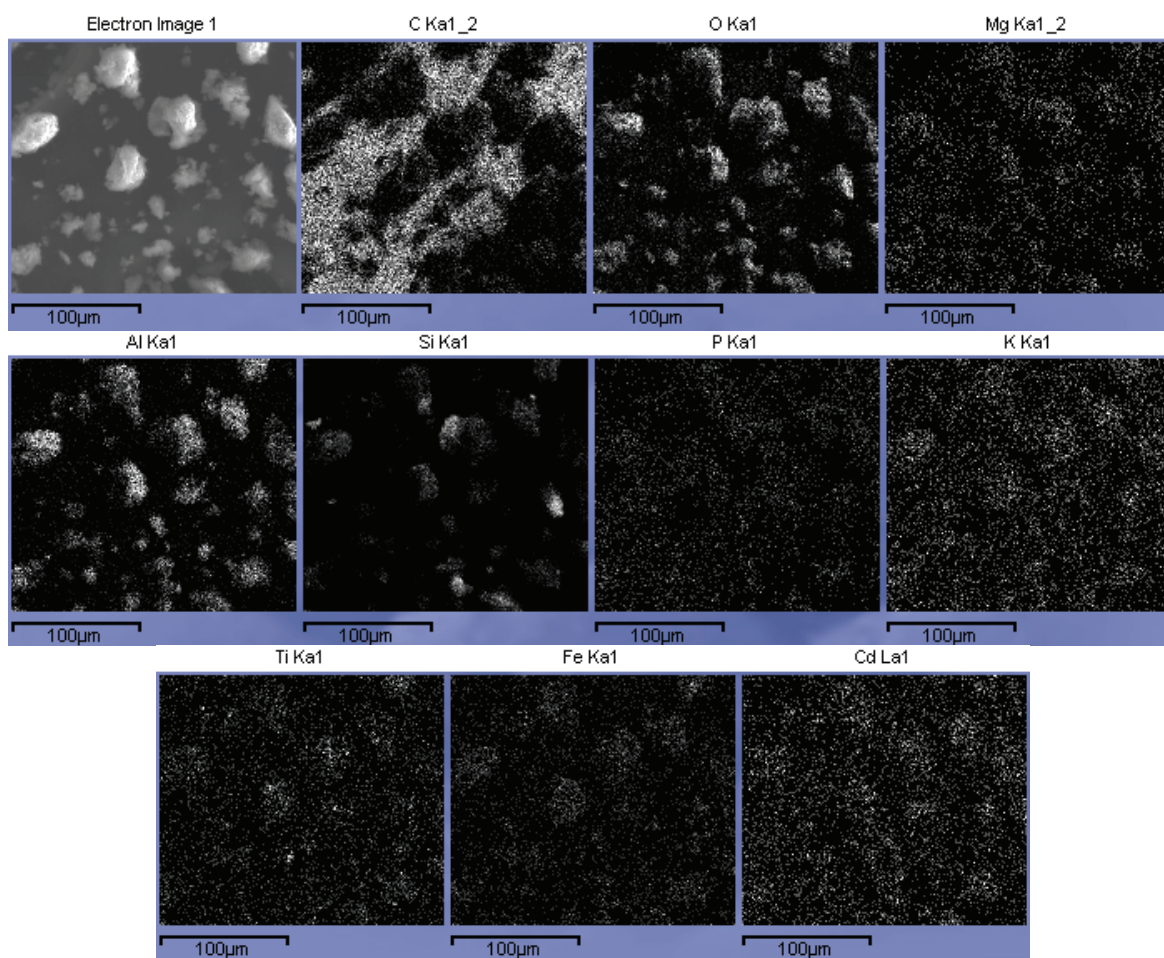


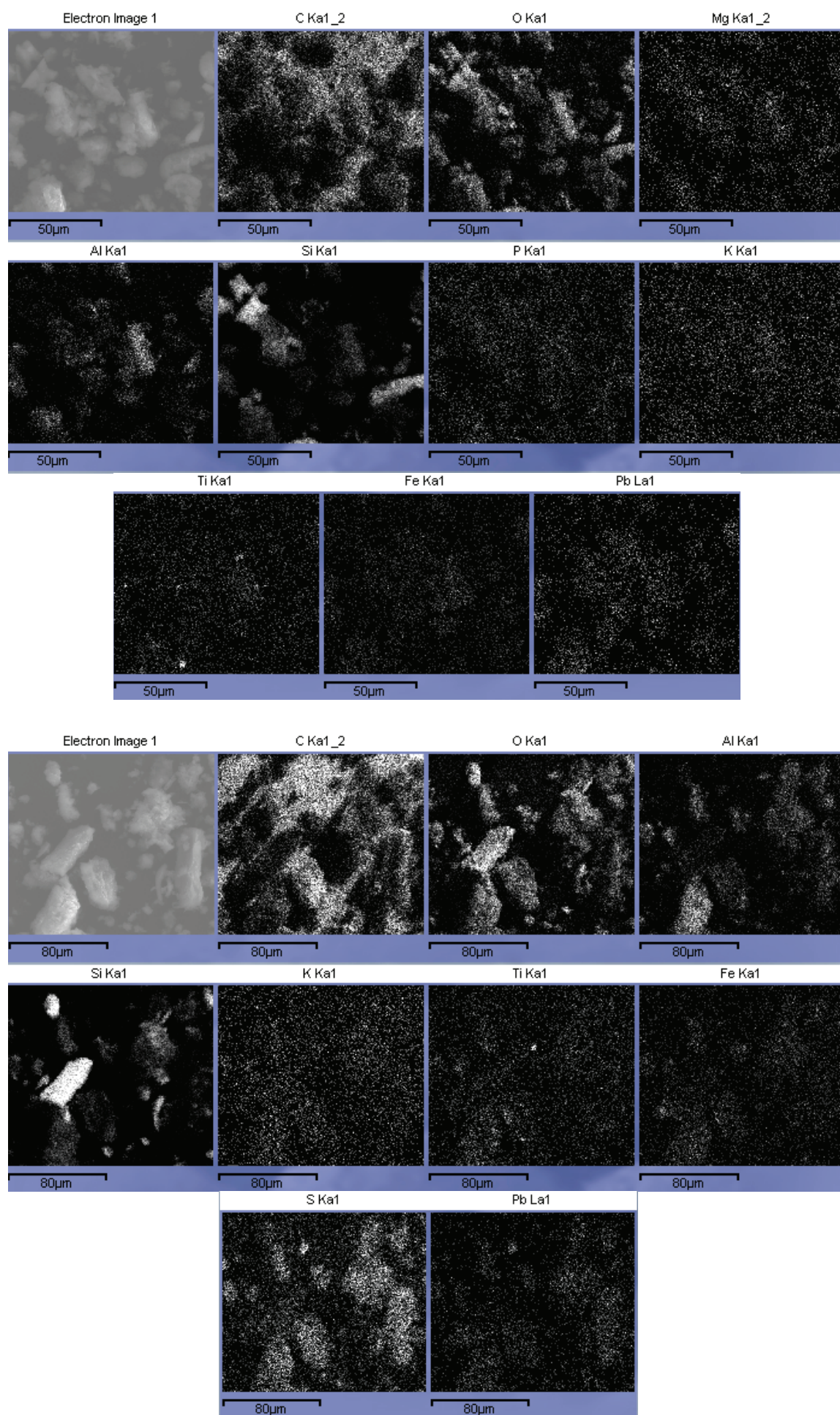
Figura 5.12: Espectros de energia dispersiva (EDS) após sorção de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa.



**Figura 5.13:** Micrografias de MEV após sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm.

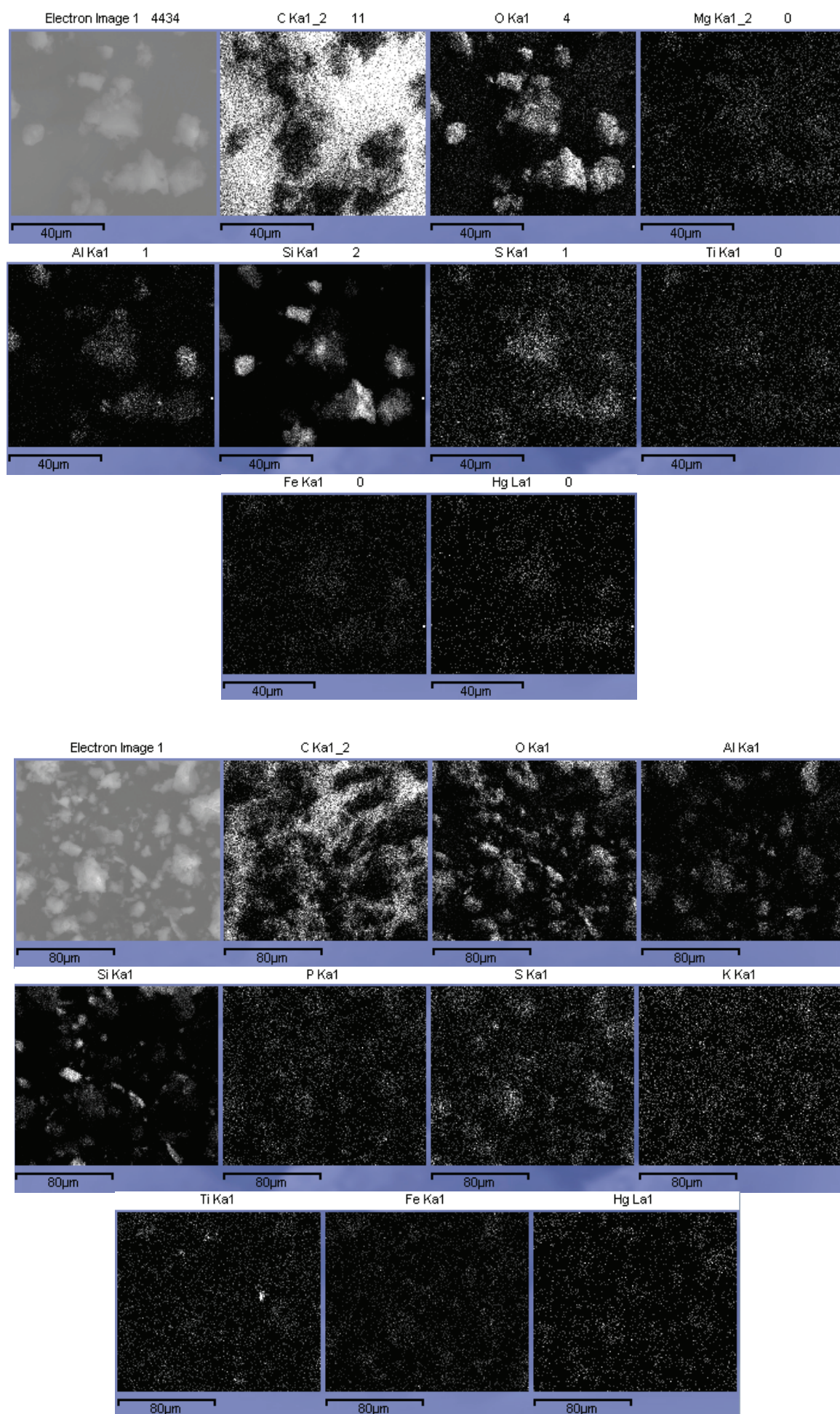


**Figura 5.14:** Micrografias de MEV após sorção de  $\text{Cd}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa: 20–30 cm.

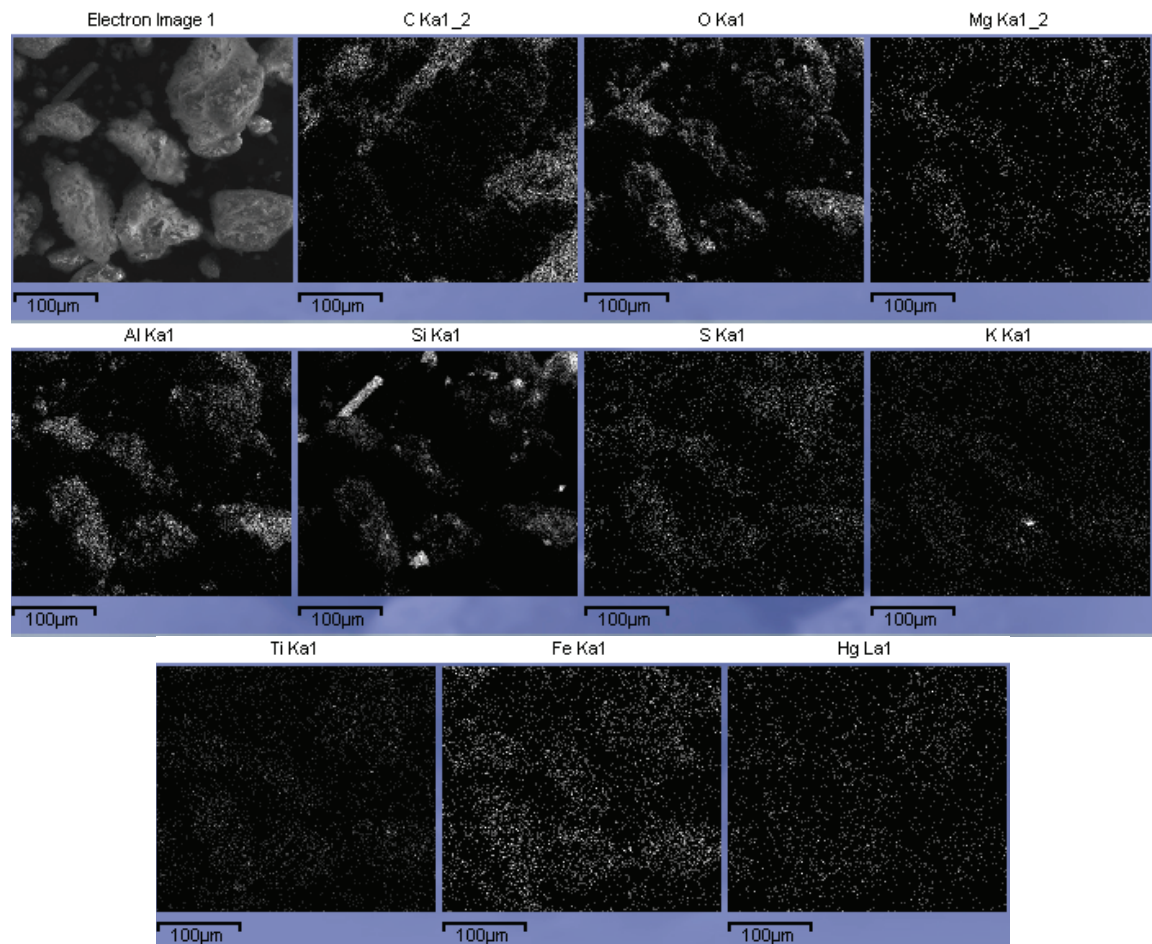


**Figura 5.15:** Micrografias de MEV após sorção de  $Pb^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm.





**Figura 5.17:** Micrografias de MEV após sorção de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa: 0–10, 10–20 cm.



**Figura 5.18:** Micrografias de MEV após sorção de  $\text{Hg}^{2+}$  a  $30 \text{ meq L}^{-1}$  sobre a turfa: 20–30 cm.

Esta observação pode ser relacionada ao fato do mercúrio diferir de outros íons metálicos por ser um ácido mole na classificação de Pearson. Ácidos moles tendem a formar ligações muito estáveis com bases moles, como o enxofre. Nas micrografias pós-sorção, figura 5.18, o  $\text{Hg}^{2+}$  parece estar associado tanto à fase mineral, como à MO, com padrões de micrografia similares às de oxigênio, alumínio, silício, magnésio e ferro, bem como ao enxofre, sugerindo formação de complexos estáveis e uma sequência de sorção:  $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ . A mesma sequência tem sido observada para a sorção de mercúrio e outros íons metálicos por substâncias húmicas em diferentes faixas de pH (KERNDORFF; SCHNITZER, 1980). Considerando a classificação de Pearson, o  $\text{Pb}^{2+}$  é um ácido de fronteira, enquanto o  $\text{Cd}^{2+}$  é um ácido mole. O que os está diferindo quanto aos processos sortivos é, principalmente, a  $K_h$ .

Mesmo observando um número alto de sítios de menor energia, o índice de histerese (IH) demonstrou a elevada capacidade de retenção destes íons metálicos em sua superfície. Os IH estiveram bem próximos de 1,0, indicando que os processos dessortivos são pouco prováveis.

Um comportamento de dessorção não-histerético exhibe concentração em solução ( $C_{eq}$ ) e sorvida ( $C_{sorb}$ ) após atingido o equilíbrio coincidentes com os dados da isoterma de sorção. Já um comportamento histerético se apresenta quando os valores de concentração na dessorção não coincidem com a isoterma de sorção (ESSINGTON, 2004). A não coincidência com a curva de sorção é a chamada histerese de sorção-dessorção e está relacionada ao domínio da sorção na fase sólida. Esta propriedade da fase sólida é útil para descrever a mobilidade do metal e avaliar o risco ambiental. Uma vez que a fase sólida tenha sido levada à sua capacidade máxima de sorção, no procedimento experimental, a fase sólida pode continuar a manter o metal sorvido, mesmo que  $C_{eq}$  tenda a zero, em diluições sucessivas. Isto gerará um índice de histerese positivo e próximo de 1,0. Índices de histerese devem estar entre 0 e 1 ( $0 < IH < 1$ ).

Neste estudo o IH foi determinado através do *cftool* (*Interactive Environment for Fitting Curves to One-Dimensional Data*) do Matlab 7.10.0 software (Mathworks, 2010), de acordo com a Equação (5.2), que considera as áreas das isotermas de sorção ( $A$ ) e dessorção ( $A_D$ ) ajustadas pelo modelo de Freundlich–Langmuir, possibilitando avaliar a irreversibilidade dos íons estudados:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$ .

$$IH = \frac{A - A_D}{A_D} \quad (5.2)$$

A irreversibilidade da sorção pode ser visualizada nas Figuras 5.7 a 5.9. Do ponto de vista gráfico, a curva de dessorção mantém praticamente inalterada a condição de sorção dos íons metálicos estudados. Dentre os 3 íons metálicos, o  $\text{Cd}^{2+}$  apresentou uma leve mobilização, mas apenas para a primeira fase da dessorção, que toma a concentração inicial mais elevada da sorção, uma condição que extrapola em boa proporção concentrações normalmente encontradas em locais contaminados. A partir desta primeira diluição, o  $\text{Cd}^{2+}$  se manteve retido

na fase sólida.

## 6 Conclusões

A aplicação do modelo duplo de Freundlich–Langmuir nas isotermas de sorção–dessorção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Hg}^{2+}$  sobre a turfa de Tamarana-PR, permitiu qualificar este material como passível de ser utilizado em procedimentos de contenção/remediação de solos que tenham sofrido eventos de contaminação por estes íons metálicos. Uma vez aplicada ao solo, há a tendência da manutenção destes íons associados à superfície da turfa de forma praticamente irreversível, considerando o índice de histerese determinado, de aproximadamente 1,0, nas condições de pH estudadas.

A irreversibilidade de sorção dos íons metálicos encontrada, considerando as fases mineral e orgânica da turfa, está associada à formação de interações estáveis entre o íon metálico e sítios ligantes da superfície, como ficou evidente no estudo das micrografias e espectros de energia dispersiva.

Estudos de capacidade de sorção e de dessorção de íons metálicos sobre materiais, que a princípio podem ser residuais ou mesmo estar à disposição para extração mineral, como a turfa, são de fácil desenvolvimento, úteis e seguros quanto à tomada de decisão de seu potencial uso em processos de remediação de ambientes contaminados.

## 7 Perspectivas

Estudos serão realizados a respeito da interferência de aspectos cinéticos e características morfológicas, além de possível expansão para ensaios de sorção de ânions e componentes orgânicos por este material. Aspectos relacionados à transferabilidade da avaliação utilizando a modelagem matemática para outros tipos de materiais é outro ponto a ser abordado em futuros estudos.

# Referências

- ABAT, M.; MCLAUGHLIN, M. J. Adsorption and desorption of copper and zinc in tropical peat soils of Sarawak, Malaysia. *Geoderma*, v. 175–176, p. 58–63, 2012.
- ABREU, S. F. *Recursos minerais do Brasil*. 3. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1973.
- ALI, H.; KHAN, E.; SAJAD, M. A. Phytoremediation of heavy metals—concepts and applications. *Chemosphere*, v. 91, p. 869–881, 2013.
- ALLEONI, L.; CAMARGO, O. *Point of zero salt effect: Naming proposition*. Campinas—Brasil, jan./abr. 1993.
- ALLOWAY, B. *Heavy Metals in Soils*. 1st. ed. Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.
- ALVAREZ-PUEBLA, R.; VALENZUELA-CALAHORRO, C.; GARRIDO, J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation. a molecular modeling approach. *Sci. Total Environ.*, v. 358, p. 243–254, 2006.
- ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal Hazardous Materials*, v. 152, p. 337–346, 2008.
- APAK, R. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. New York, USA: A. Hubbard (Ed.), 2002. (Dekker).
- AZIZ, H.; ADLAN, M.; ZAHARI, M.; ALIAS, S. Removal of ammoniacal nitrogen (n-nh<sub>3</sub>) from municipal solid waste leachate by using activated carbon and limestone. *Waste Manag.*, v. 22, p. 371–378, 2004.
- BAES, C.; MESMER, R. *The hydrolysis of cations*. New York, USA: John Wiley and Sons, 1976.
- BALDOTTO, M. *Redox properties and functional groups of humic acids*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual do Norte Fluminense, Rio de Janeiro – Brazil, 2006.
- BASTOS, R.; MENDONÇA, E.; ALVAREZ, V.; COREA, M. Formation and stabilization of soil aggregates resulting from the addition of organic compounds with different hydrophobic characteristics. *Rev. Bras. Cien. Solo*, v. 29, p. 11–20, 2005.
- BAXTER, S.; II, R. U.; BODE, M.; JR., J. B.; SHAH, R.; SHIMIZU, K. Application of the freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymer. *Anal. Chim. Acta*, v. 435, p. 35–42, 2001.
- BOWEN, H. *Environmental Chemistry of the Elements*. England: Academic Press, 1979.
- BRADL, H. B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 277, p. 1–18, 2004.

- BRADY, N. *Nature and Properties of the Soils*. [S.l.]: 2ed., Bookstore Freitas Bastos, 1979. 647pp p.
- BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J. Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.*, v. 34, n. 16, p. 3907–3916, 2000.
- BRUNAUER, S.; DEMIS, W.; TELLER, E. Theory of the van der Waals adsorption of gases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 62, p. 1723–1732, 1940.
- CAMARGO, O.; MONIZ, A.; JORGE, J.; VALADARES, J. *Methods for Chemical Analysis of Soil Physical and Mineralogical Institute of Campinas Agronomic*. 1 ed.. ed. Campinas–Brasil, 2009.
- CARROLL, D. Ion exchange in clays and other minerals. *Geological Society of America Bulletin*, v. 70, n. 6, p. 749–780, 1959.
- CONAMA. *Resolução CONAMA n.420*. Dez. 2009. Diário Oficial da União.
- COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.*, v. 28, n. 6, p. 1261–1274, 1994. Review.
- ELETROBRAS. *Plano Nacional de Energia Elétrica [1993–2015]*. Brasília- Brasil, 1993.
- EMBRAPA. *Manual de Métodos de Análise de Solo*. Rio de Janeiro, 1997.
- ESSINGTON, M. E. *Soil and Water Chemistry: An Integrative Approach*. Berlin: CRC Press, 2004.
- FERNÁNDEZ-BAYO, J.; NOGALES, R.; ROMERO, E. Evaluation of the sorption process for imidacloprid and diuron in eight agricultural soils from southern Europe using various kinetic models. *J. Agric. and Food Chem.*, v. 56, n. 13, p. 5266–5272, 2008.
- FERREIRA, J.; SIMÕES, M.; MILORI, D.; MARTIN-NETO, L.; HAYES, M.; MAO, J.; SCHIMIDT-HOHR, K. *Spectroscopic characterization of soil organic matter*. [S.l.], Out. 2004.
- FISCHER, P.; TARR, D.; MIESSLER, G. *Inorganic Chemistry*. 5ed. ed. [S.l.]: Science and Tech, 2013.
- FLOGEAC, K.; GUILON, E.; APLINCOURT, M. Competitive sorption of metal ions onto a north-eastern France soil. isotherms and XAFS studies. *Geoderma*, v. 139, p. 180–189, 2007.
- FOO, K.; HAMEED, B. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, v. 156, p. 2–10, 2010.
- FRANCHI, J.; MOTTA, J.; UOSUKAINEN, H.; SIGOLO, J. *Peat in Brazil: geology, reserves, production and use*. 2004. International Peat Congress.
- GILES, C. H.; MACEWAN, T. H.; NAKHWA, S. N.; SMITH, D. J. Studies in adsorption—11. a system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Chem. Soc.*, p. 3973–3993, 1960.
- GOVEIA, D.; MELO, C. A.; OLIVEIRA, L. K.; FRACETO, L. F.; ROCHA, J. C.; FILHO, N. L. D.; ROSA, A. H. Adsorption and release of micronutrients by humin extracted from peat samples. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, n. 5, p. 721–730, 2013.

- GUERIN, T.; HORNERB, S.; MCGOVERNB, T.; DAVEYC, B. An application of permeable reactive barrier technology to petroleum hydrocarbon contaminated groundwater. *Water Res.*, v. 36, p. 15–24, 2002.
- GUTNIKOV, S. I.; MANYLOV, M. S.; LIPATOV, Y.; LAZORYAK, B. I.; POKHOLOK, K. V. Effect of the reduction treatment on the basalt continuous fiber crystallization properties. *J. Non-Crystalline Sol.*, v. 368, p. 45–50, 2013.
- HERNANDEZ, A. J.; GUTIERREZ-GINES, M. J.; PASTOR, J. Integrated approach to assessing the effects of soils polluted with heavy metals on a plant population. *Ecotoxicology*, v. 21, p. 1965–1978, 2012.
- HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. *Inorganic Chemistry : Principles of Structure and Reactivity*. 4th. ed. New York, USA: Harper Collins, 1993.
- HUNT, P. R.; OLEJNIK, N.; SPRANDO, R. L. Toxicity ranking of heavy metals with screening method using adult *Caenorhabditis elegans* and propidium iodide replicates toxicity ranking in rat. *Food and Chemical Toxicology*, v. 50, p. 3280–3290, 2012.
- INOUE, M.; OLIVEIRA, R.; TORMENA, C.; CONSTANTIN, J.; TORNISIELO, V. Sorption-desorption of atrazine and diuron in soils from southern brazil. *J. Environ. Sci. Health*, v. 41, n. 5, p. 605–621, June 2006.
- KERNDORFF, H.; SCHNITZER, M. Sorption of metals on humic acid. *Geoch. et Cosm. Acta*, v. 44, p. 1701–1708, 1980.
- KIEHL, E. *Aproveitamento da turfa na agricultura – caracterização e influências nas propriedades do solo*. 1985. Seminário sobre Turfa: prospecção, produção e usos – CESP.
- KOSMULSKI, M. The pH-dependent surface charging and points of zero charge: V. Update. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 353, p. 1–15, 2011.
- KRETZCHMAR, R.; ROBARGE, W.; WEED, S. Flocculation of kaolinitic soil clays: effect of humic substances and iron oxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 57, p. 1277–1283, 1993.
- LAMIN, A.; JORDÃO, C.; PEREIRA, J.; BELATTO, C. R. Chemical and physical characterization of peat coastal and evaluation of competitive adsorption of copper and zinc. *Quim. Nova*, v. 24, n. 1, p. 18–23, 2001.
- LANGMUIR, J. The adsorption of gases on planes of glassmica and platinumium. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 40, p. 1361, 1918.
- LIMA, R.; ROCHA, A.; COSTA, I.; SILVA, J. *Projeto turfa na faixa costeira Bahia - Sergipe*. 1982.
- LÓPEZ, R.; GONDAR, D.; ANTELO, J. S.; ARCE, F. Study of the acid-properties of a peat soil and its humin and humic acid fractions. *Europ. J. Soil Sci.*, v. 63, n. 8, p. 487–494, 2012.
- LYONS, P. C.; ALPERN, B. Peat and coal: origin, facies and depositional models. *International Journal of Coal Geology*, v. 12, p. 105–156, 1989.
- MARTIN-NETO, L.; ANDRIULO, A.; TRAGHETTA, D. *Physical fractionation of soil organic matter and characterization by EPR spectroscopy*. São Carlos – Brasil, 1996.
- MCBAIN, J. The mechanism of the adsorption (sorption) of hydrogen by carbon. *Phyl. Mag.*, v. 18, n. 6, p. 916–935, April 1909.

- MCBRIDE, M. *Environmental Chemistry of Soils*. New York, USA: Oxford Univ. Press, 1994.
- MORAES, J. *Dados preliminares sobre a geologia econômica da maior turfeira do nordeste*. Out. 1981. Simpósio de Geologia do Nordeste.
- OKEOLA, F.; ODEBUNMI, E. Freundlich and langmuir isotherms parameters for adsorption of methylene blue by activated carbon derived from agrowastes. *Advances in Natural and Applied Sciences*, v. 4, n. 3, p. 281–288, 2010.
- OLIVEIRA, C. *Turfa de São José dos Campos: estado de São Paulo*. 2001. Informe de Recursos Minerais.
- PEARSON, R. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 85, p. 3533–3539, 1963.
- PETRONI, S.; PIRES, M.; MUNITA, C. Radiotracer technique on adsorption study of zinc and cadmium on peat. *J. Trace and Microprobe Tech.*, v. 19, n. 3, p. 429–437, 2001.
- PETRONI, S.; PIRES, M.; MUNITA, C. Use of radiotracer in adsorption studies of copper on peat. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 259, n. 2, p. 239–243, 2004.
- PICCOLO, A.; CONTE, P.; CAZZOLINO, A. Conformational changes of humic substances induced by some hydroxy-, keto-, and sulfonic acids. *Soil Biol. Biochem.*, v. 33, p. 563–571, Jul. 2001.
- PONIZOWSKY, A.; TSADILLAS, C. Lead(II) retention by alfisol and clinoptilolite cation balance and pH effect. *Geoderma*, v. 115, p. 303–312, 2003.
- RAHMANI, R. A.; FLORES, R. M. Sedimentology of coal-bearing sequences. *Blackwell Scient. Public.*, v. 7, p. 13–42, 1984.
- RAUEN, T. *Estudo, por tensão superficial e fluorescência, das propriedades surfactantes das substâncias húmicas e sua influência na solubilidade de HPAs em meio aquoso*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis – Brasil, 2005.
- ROBERTSON, A. P.; LECKIE, J. O. Cation binding predictions of surface complexation models: Effects of pH, ionic strength, cation loading, surface complex, and model fit. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 188, p. 444–472, 1997.
- ROSA, A.; ROCHA, J.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 472–476, 2000.
- ROSS, D.; TATE, K.; FELTHAM, C. Microbial biomass and c and n mineralization, in litter and mineral soil of adjacent montane ecosystems in a southern beech (nothofagus) forest and a tussock grassland. *Soil Biol. Biochem.*, v. 28, n. 12, p. 1613–1620, 1996.
- ROSTAMIAN, R.; NAJAFI, M.; RAFATI, A. Synthesis and characterization of thiol-functionalized silica nano hollow sphere as a novel adsorbent for removal of poisonous heavy metal ions from water: kinetics, isotherms and error analysis. *Chem. Eng. J.*, v. 171, n. 3, p. 1004–1011, July 2011.
- SAAB, S. d. C.; MARTIN-NETO, L. Anéis aromáticos condensados e relação e4/e6: estudo de ácidos húmicos de gleissolos por rmn de <sup>13</sup>c no estado sólido utilizando a técnica cp-mas desacoplamento defasado. *Quim. Nova*, v. 30, n. 2, p. 260–263, 2007.

- SAHA, U.; TANIGUCHI, S.; SAKURAI, K. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminium – and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 66, p. 117–128, 2002.
- SANTOS, M. *Estudo dos mecanismos de adsorção em meio ácido dos metais chumbo e zinco em uma turfa de Jacaré (RJ)*. Tese (Doutorado) — Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo– Brasil, 1998.
- SCHNITZER, M.; KHAN, S. Soil organic matter. In: \_\_\_\_\_. [S.l.]: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978. p. 290.
- SCHOFIELD, R. Effect of pH on electric charges carried by clay particles. *J. Soil Sci.*, v. 1, p. 1–8, 1949.
- SHEORAN, V.; SHEORAN, A.; POONIA, P. Role of hyperaccumulators in phytoextraction of metals from contaminated mining sites: a review. *Environ. Sci. Technol.*, v. 41, p. 168–214, 2011.
- SHOTYK, W. Review of the inorganic geochemistry of peats and peatland waters. *Earth-Sci. Rev.*, v. 25, p. 95–176, 1988.
- SIEGEL, F. R. *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. [S.l.]: Springer Verlag, 2002.
- SILVA, F. *Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes*. Distrito Federal–Brasil: [s.n.], 2009.
- SPARKS, D. *Environmental soil chemistry*. Singapore: Academic Press, 2003.
- SPOSITO, G. The operational definition of the zero point of charge in soils. *Soil Sci Soc. Am. J.*, v. 45, p. 292–297, 1981.
- SPOSITO, G. *The surface chemistry of soils*. Oxford: Oxford University Press, 1984.
- SPOSITO, G. *The Chemistry of Soils*. New York: Oxford University Press, 1989.
- STANEK, W.; SILC, T. Comparisons of four methods for determination of degree of peat humification (decomposition) with emphasis on the von post method. *Can. J. Soil Sci.*, v. 57, p. 109–117., 1977.
- STEVENSON, F. *Humus Chemistry - genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley and Sons., 1982.
- STEVENSON, F. *Humus Chemistry: genesis, composition, reactions*. New York: John Wiley and Sons., 1994.
- STRAWN, D.; SPARKS, D. The use of xafs to distinguish between inner- and outer-sphere lead adsorption complexes on montmorillonite. *J. Colloid Interf. Sci.*, v. 216, p. 257–269, 1999.
- STUMM, W. *Chemistry of the solid–water interface*. New York: John Wiley and Sons., 1992. 428p.
- TAVARES, M.; LANDGRAF, M.; VIEIRA, E.; REZENDE, M. Estudo da adsorção/dessorção da trifluralina em solo e em ácido húmico. *Quim. Nova*, v. 19, p. 605–608, 1996.

- UEHARA, G.; GILLMAN, G. Charge characteristics of soils with variable and permanent charge minerals: I Theory. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, v. 44, p. 250–252, 1980.
- UNEP. *Global Mercury Assessment*. [S.l.], 2002.
- VARGAS, A.; CAZETTA, A.; KUMITA, M.; SILVA, T.; ALMEIDA, V. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem. Eng. J.*, v. 168, p. 722–730, 2011.
- VIDAL, M.; SANTOS, M.; ABRAO, T.; RODRIGUEZ, J.; RIGOL, A. Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma*, v. 149, n. 3–4, p. 189–198, 2009.
- VIDAL, M.; SASTRE, J.; RAURET, G. Sorption–desorption tests to assess risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environ. Int.*, v. 33, p. 246–256, 2007.
- ÁVILA, J. D.; MATOS, C.; CAVALCANTI, M. R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. *Wat. Sci. Tech.*, v. 26, n. 9–11, p. 2309–2312, 1992.
- YAFA, C.; FARMER, J. G. A comparative study of acid-extractable and total digestion methods for the determination of inorganic elements in peat material by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 557, p. 296–303, 2006.
- YIN, Y.; LI, Y.; ALLEN, H.; HUANG, C. *Adsorption, desorption and transport of mercury and arsenic in New Jersey soils*. 1995. New Jersey.
- YOUSEF, R.; EL-ESWED, B.; AL-MUHTASEB, A. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem. Eng. J.*, v. 171, p. 1143–1149, 2011.