



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO
DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DOS METAIS CÁDMIO,
COBRE E NÍQUEL EM TURFA**

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI

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

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

**São Paulo
2004**

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

**AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DO
PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DOS METAIS
CÁDMIO, COBRE E NÍQUEL EM TURFA**

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI



**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações**

**Orientador:
Dra Maria Aparecida Faustino Pires**

São Paulo

2004

exemplar corrigido pelo autor

À **Ana**, companheira de todos os
momentos, pela torcida, incentivo e
principalmente pelo o amor que nos une.

Aos meus pais **Maria Cecília e José Cláudio**
e aos meus avós **Luvina e José**.

Devo tudo a vocês!

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e ao Centro de Química e Meio Ambiente pela oportunidade de realização deste trabalho.

À Dra. Maria Aparecida Faustino Pires pela orientação, amizade, pelo incentivo tão importante nos momentos de difíceis, demonstrado sempre através do seu exemplo de otimismo, e pela confiança depositada incondicionalmente no meu potencial de trabalho.

À CAPES e à FAPESP (Processo N.º 01/01207-0), pelo auxílio financeiro.

À empresa FLORESTAL S.A., ao Dr. Aloísio Strüpp e ao Engenheiro Amilcar Ferreira, por terem cedido as amostras de turfa e pela recepção atenciosa nas visitas técnicas e no fornecimento das informações sobre a turfeira.

Aos colegas Engenheiros André Luis de Oliveira Santos e Kleber Luis Bulgarelli pela amizade criada da nossa convivência e pela colaboração na realização dos experimentos e nas discussões dos resultados, como parte de seus trabalhos de iniciação científica.

Ao Dr. Casimiro Sepúlveda Munita pela amizade, pelo apoio nos experimentos com traçadores radioativos e pela valiosa contribuição nas publicações e nas sugestões para o trabalho.

Aos amigos do Laboratório de Análise por Ativação Neutrônica do Centro do Reator de Pesquisas pela ajuda e suporte técnico.

À MSc Marycel E. B. Cotrim, à Dra. Elizabeth S. K. Dantas e ao Técnico Elias Santana da Silveira pelas análises de metais por espectrometria de emissão óptica e de absorção atômica.

A todos os amigos do Centro de Química e Meio Ambiente do IPEN, funcionários, alunos e ex-alunos, em especial à Lídia, Maria, Daniel, Elias, Marcos e Emy por terem criado da nossa convivência, fortes laços de amizade.

Ao Químico Reginaldo Ferraz pela amizade atenciosa e pela colaboração fundamental nas visitas às indústrias de galvanoplastia.

Ao amigo Geólogo MSc José Guilherme Franchi pela ajuda nas interpretações dos termos geológicos e, principalmente, pelas edificantes discussões científicas sobre a turfa ao longo desses anos de trabalho.

À Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial, em especial aos Engenheiros MSc Pedro Paulo de Campos e MSc Dalcy Roberto dos Santos pelo importante apoio e incentivo para a conclusão do trabalho.

Aos amigos de trabalho do Laboratório de Análises Químicas da Divisão de Materiais pela nossa alegre convivência e pelo aprendizado adquirido nessa minha nova casa. Gostaria de agradecer aos Técnicos Júlio César dos Santos, Dimas Fortunato e, em especial, à Roseli de Fátima Cardoso e Carlos Eduardo de Brito pelas análises de níquel por absorção atômica, ao Rui de Araújo Ribeiro pelas análises de determinação de sílica, e à Elizabeth Salgado pela ajuda na caracterização da turfa.

À minha tia Ana Maria pelas sugestões inteligentes e principalmente pela forma carinhosa como me incentiva na minha carreira, e ao meu primo Rogério, amigo de sempre, pela calorosa recepção em sua casa nas minhas férias tão necessárias antes do início da redação deste trabalho.

Ao meu irmão Piti, minha cunhada Tanise e meu afilhado Allan, que sempre quando precisei souberam transformar, com todo talento, meus dias de cansaço em dias de festa e muita alegria.

Aos meus sogros Vera e James pelo apoio e pela força acolhedora que sempre me deram, participando de perto dos meus momentos de alegria e também dos de dificuldade.

A todos os amigos que me acompanharam nessa jornada e contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho, muito obrigado!

AVALIAÇÃO CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO DOS ÍONS DOS METAIS CÁDMIO, COBRE E NÍQUEL EM TURFA

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI

RESUMO

Neste trabalho foi estudada a adsorção dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel em solução por uma turfa nacional, proveniente do Estado de Santa Catarina. Inicialmente foi realizada a caracterização física e química da turfa de acordo com parâmetros relacionados ao seu elevado teor de matéria orgânica e à sua aplicação como material adsorvente. Os estudos de adsorção dos metais em soluções aquosas foram conduzidos por meio da abordagem cinética e de equilíbrio do processo. A cinética de adsorção foi estudada em experimentos em batelada em diferentes valores de concentração inicial. Os resultados obtidos foram bem ajustados a um modelo de pseudo-segunda ordem. Equações empíricas foram desenvolvidas baseando-se no modelo cinético para prever o aumento da concentração dos metais na turfa com o tempo em sistemas em batelada. Os dados obtidos dos experimentos de equilíbrio foram bem correlacionados segundo a equação de Langmuir. A forma linearizada das isotermas obtidas permitiu a determinação das capacidades teóricas de saturação da turfa para os metais estudados. A indicação da interação entre os íons dos metais e a turfa caracterizada pela adsorção química foi observada em ambos os estudos cinético e de equilíbrio. A adsorção de níquel pela turfa em leito fixo foi estudada mediante experimentos em coluna para a construção das curvas de *breakthrough* e eluição. Nesse caso, foram verificadas a retenção quantitativa do metal nas colunas de turfa e sua subsequente eluição pela percolação de solução de ácido clorídrico. A recuperação eficaz do metal adsorvido e a consequente regeneração da turfa foram observadas por meio de experimentos realizados em ciclos de adsorção e eluição. Na simulação de um tratamento de uma solução de um efluente industrial em coluna de turfa foi verificada a retenção quantitativa do níquel do efluente, além da redução dos teores de sólidos em suspensão, cor aparente e demanda química de oxigênio.

KINETIC AND EQUILIBRIUM EVALUATION OF THE ADSORPTION PROCESS OF CADMIUM, COPPER AND NICKEL METAL IONS ON PEAT

SÉRGIO LUIS GRACIANO PETRONI

ABSTRACT

In this work the adsorption of cadmium, copper and nickel metal ions in solution was studied on a Brazilian peat, from Santa Catarina state. Initially, chemical and physical characterization of the peat was performed according to parameters related to its high organic content and to its application as an adsorbent material. The adsorption studies of metals in aqueous solution were carried out by the kinetic and equilibrium approach of the process. Kinetics of adsorption was studied in batch experiments at different initial concentrations. The results obtained were well fitted to a pseudo-second order model. Empirical equations were developed based on parameters of the kinetic model to predict the increase of metal concentration on peat with time in batch systems. The data obtained from the equilibrium experiments were well correlated according to the Langmuir equation. The linearized form of the isotherms permitted the determination of the theoretical saturation capacity of the peat for the studied metals. The indication of the interaction between the metal ions and peat characterized by chemical adsorption was observed in both kinetic and equilibrium studies. The adsorption of nickel on peat in fixed bed was studied in column experiments for the construction of breakthrough and elution curves. In this case, the quantitative retention of metal in peat columns was verified as well as its subsequent elution by the percolation of hydrochloric acid solution. The effective recovery of the adsorbed metal and the consequent regeneration of the peat were observed through experiments performed in cycles of adsorption and elution. In a simulation of treatment of an industrial effluent solution in peat column, the quantitative retention of the nickel of the effluent was verified. Besides, the reduction of concentrations of suspended solids, apparent color and chemical oxygen demand was also observed.

SUMÁRIO

| | |
|--|----|
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO.... | 3 |
| 1.2 OBJETIVOS..... | 5 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 6 |
| 2.1 TURFA..... | 6 |
| 2.1.1 APLICAÇÕES..... | 7 |
| 2.1.2 A TURFA NO BRASIL..... | 9 |
| 2.2 USO DA TURFA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS..... | 12 |
| 2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA..... | 14 |
| 2.3.1 ADSORÇÃO (WEBER, 1972)..... | 14 |
| 2.3.2 ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA... | 15 |
| 2.3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA..... | 18 |
| 2.3.3.1 EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM..... | 19 |
| 2.3.3.2 EQUAÇÃO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM (HO & MCKAY, 2000)..... | 21 |
| 2.3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE METAS EM TURFA..... | 23 |
| 2.3.4.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH..... | 25 |
| 2.3.4.2 ISOTERMA DE LANGMUIR..... | 26 |
| 2.3.5 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO..... | 28 |
| 2.3.5.1 CURVA DE <i>BREAKTHROUGH</i> (WEBER, 1972)..... | 29 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 35 |
| 3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO..... | 35 |
| 3.2 REAGENTES..... | 37 |
| 3.3 SOLUÇÕES..... | 38 |
| 3.4 DESCRIÇÃO DAS TURFAS UTILIZADAS..... | 39 |
| 3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS TURFAS..... | 43 |
| 3.5.1 UMIDADE..... | 44 |
| 3.5.2 DETERMINAÇÃO DO pH..... | 44 |
| 3.5.3 CINZAS..... | 45 |
| 3.5.4 MATÉRIA ORGÂNICA..... | 45 |
| 3.5.5 CARBONO ORGÂNICO..... | 45 |
| 3.5.6 TEOR DE SÍLICA..... | 46 |
| 3.5.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIÔNICA..... | 47 |
| 3.5.8 TEOR DE METAIS..... | 47 |
| 3.5.9 TRATAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DA TURFA FE..... | 49 |

| | |
|--|------------|
| 3.5.9.1 TRATAMENTO QUÍMICO DA TURFA FE..... | 49 |
| 3.5.9.2 CARACTERIZAÇÃO DA TURFA FE TRATADA..... | 50 |
| 3.5.9.2.1 MASSA ESPECÍFICA..... | 50 |
| 3.5.9.2.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE..... | 51 |
| 3.5.9.2.3 MASSA ESPECÍFICA EM COLUNA..... | 51 |
| 3.5.9.2.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA..... | 52 |
| 3.5.9.2.5 TEOR DE METAIS LIXIVIADOS NO TRATAMENTO ÁCIDO..... | 53 |
| 3.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO..... | 53 |
| 3.6.1 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO..... | 54 |
| 3.6.1.1 CÁDMIO E NÍQUEL..... | 55 |
| 3.6.1.2 COBRE..... | 56 |
| 3.6.2 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO..... | 56 |
| 3.6.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE Ni EM TURFA EM LEITO FIXO..... | 57 |
| 3.6.3.1 CURVA DE <i>BREAKTHROUGH</i> | 58 |
| 3.6.3.2 CURVA DE ELUIÇÃO..... | 58 |
| 3.6.3.3 EXPERIMENTOS EM CICLOS DE ADSORÇÃO E ELUIÇÃO..... | 58 |
| 3.6.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM SOLUÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL..... | 59 |
| 3.6.4.1 EXPERIMENTO CINÉTICO..... | 60 |
| 3.6.4.2 EXPERIMENTO DE EQUILÍBRIO..... | 60 |
| 3.6.4.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO..... | 61 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 62 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA..... | 62 |
| 4.1.1 TURFAS D (decomposta), F (fibrosa) e FE (fibrosa extra) <i>IN NATURA</i> | 62 |
| 4.1.2 TURFA FE..... | 68 |
| 4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO..... | 72 |
| 4.2.1 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO..... | 72 |
| 4.2.2 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO..... | 86 |
| 4.2.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE Ni NA TURFA FE EM LEITO FIXO..... | 93 |
| 4.2.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM SOLUÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL..... | 101 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 110 |
| 5.1 COMENTÁRIOS FINAIS..... | 113 |
| 5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 114 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 115 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 2.1 – Isotermas de Freundlich e Langmuir utilizadas em estudos de equilíbrio da adsorção de metais em turfa..... | 24 |
| TABELA 3.1 – Propriedades da turfa utilizada como combustível..... | 41 |
| TABELA 3.2 – Programação do forno microondas..... | 48 |
| TABELA 3.3 – Comprimentos de onda (λ) e faixas lineares de concentrações utilizando-se a técnica de ICP-OES..... | 49 |
| TABELA 3.4 – Parâmetros de caracterização do efluente de galvanoplastia diluído..... | 60 |
| TABELA 4.1 – Caracterização física e química das turfas D, F e FE <i>in natura</i> | 64 |
| TABELA 4.2 – Caracterização de turfas do Sudeste do país..... | 65 |
| TABELA 4.3 – Concentração de metais nas turfas D, F e FE <i>in natura</i> | 67 |
| TABELA 4.4 – Caracterização física da turfa FE tratada..... | 68 |
| TABELA 4.5 – Parâmetros obtidos das curvas granulométricas..... | 70 |
| TABELA 4.6 – Remoção de metais da turfa FE em função do tratamento aplicado..... | 71 |
| TABELA 4.7 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Cd pela turfa FE... | 73 |
| TABELA 4.8 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Cu pela turfa FE... | 74 |
| TABELA 4.9 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Ni pela turfa FE..... | 75 |
| TABELA 4.10 – Parâmetros obtidos da linearização da cinética de adsorção do Cd, Cu e Ni pela turfa FE, de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem... | 79 |
| TABELA 4.11 – Coeficientes de correlação obtidos linearização da cinética de adsorção do Cu de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem..... | 81 |
| TABELA 4.12 – Coeficientes de correlação obtidos da linearização de q_t em função de $t^{0,5}$ | 83 |
| TABELA 4.13 – Equações de k , q_e e h em função de C_0 | 84 |
| TABELA 4.14 – Dados de equilíbrio de adsorção dos metais pela turfa FE..... | 86 |

| | |
|--|-----|
| TABELA 4.15 – Parâmetros obtidos da isoterma de Freundlich..... | 89 |
| TABELA 4.16 – Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir..... | 90 |
| TABELA 4.17 – Capacidades de adsorção de diferentes tipos de turfa..... | 92 |
| TABELA 4.18 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna empacotada com 15mL de turfa FE. ($C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$)..... | 94 |
| TABELA 4.19 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna empacotada com 10mL de turfa FE. ($C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$)..... | 96 |
| TABELA 4.20 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna em função do volume de solução de eluição (HCl $1,0\text{mol.L}^{-1}$)..... | 99 |
| TABELA 4.21 – Recuperação do Ni em função do número de ciclos de adsorção e eluição em coluna..... | 100 |
| TABELA 4.22 – Resultados obtidos da cinética de adsorção do Ni do efluente pela turfa FE ($C_0 = 50,2\text{mg.L}^{-1}$)..... | 101 |
| TABELA 4.23 – Parâmetros obtidos da cinética de adsorção do Ni do efluente pela turfa FE de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem..... | 102 |
| TABELA 4.24 – Parâmetros cinéticos estimados para adsorção de Ni em solução aquosa, calculados pelas equações 4.7 a 4.9 (TAB. 4.13)..... | 103 |
| TABELA 4.25 – Dados de equilíbrio de adsorção do Ni presente na solução do efluente pela turfa FE..... | 104 |
| TABELA 4.26 – Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir..... | 105 |
| TABELA 4.27 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna de turfa FE em função do volume de efluente percolado..... | 106 |
| TABELA 4.28 – Tratamento do efluente em coluna de turfa FE..... | 108 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 2.1 - Tipos de sorção (WEBER, 1972)..... | 15 |
| FIGURA 2.2 - Molécula de ácido húmico (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993)..... | 16 |
| FIGURA 2.3 - Formas de interação do íon Cu^{2+} com os grupos funcionais das substâncias húmicas (STEVENSON, 1994)..... | 17 |
| FIGURA 2.4 - Representação esquemática do movimento da zona de adsorção e da curva de <i>breakthrough</i> resultante de um processo em leito fixo (modificado de WEBER, 1972)..... | 30 |
| FIGURA 2.5 - Curva de <i>breakthrough</i> idealizada (modificado de WEBER, 1972).. | 32 |
| FIGURA 2.6 - Curva de eluição..... | 33 |
| FIGURA 3.1 - Fotos da área da turfeira em operação (fotos aéreas disponíveis em FLORESTAL S.A., 2004)..... | 40 |
| FIGURA 3.2 - Turfa Fibrosa Extra (FE)..... | 43 |
| FIGURA 3.3 - Experimentos cinéticos em batelada..... | 55 |
| FIGURA 3.4 - Experimentos em coluna..... | 57 |
| FIGURA 4.1 - Curvas granulométricas da turfa FE..... | 69 |
| FIGURA 4.2 - Cinética de adsorção do Cd pela turfa FE..... | 76 |
| FIGURA 4.3 - Cinética de adsorção do Cu pela turfa FE..... | 76 |
| FIGURA 4.4 - Cinética de adsorção do Ni pela turfa FE..... | 77 |
| FIGURA 4.5 - Cinética de adsorção linearizada do Cd pela turfa FE..... | 77 |
| FIGURA 4.6 - Cinética de adsorção linearizada do Cu pela turfa FE..... | 78 |
| FIGURA 4.7 - Cinética de adsorção linearizada do Ni pela turfa FE..... | 78 |
| FIGURA 4.8 - Cinética de adsorção do Cu pela turfa FE linearizada segundo a equação de pseudo-primeira ordem..... | 81 |
| FIGURA 4.9 - Variação de q_t com t e C_0 para a adsorção de Ni pela turfa FE..... | 85 |
| FIGURA 4.10 - Isotermas de adsorção dos metais pela turfa FE..... | 87 |

| | |
|---|-----|
| FIGURA 4.11 - Isotermas de Freundlich linearizadas..... | 88 |
| FIGURA 4.12 - Isotermas de Langmuir linearizadas..... | 89 |
| FIGURA 4.13 - Isotermas de Langmuir..... | 91 |
| FIGURA 4.14 - Curva de retenção de Ni em coluna empacotada com 15 mL de turfa FE..... | 95 |
| FIGURA 4.15 - Curva de <i>breakthrough</i> | 97 |
| FIGURA 4.16 - Curva de eluição do Ni da coluna de turfa FE..... | 99 |
| FIGURA 4.17 - Cinética de adsorção do Ni da solução do efluente pela turfa FE.. | 102 |
| FIGURA 4.18 - Isotermas de adsorção do Ni pela turfa FE..... | 105 |
| FIGURA 4.19 - Adsorção do Ni da solução do efluente em coluna..... | 107 |

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

A emissão de efluentes líquidos com teores elevados de metais constitui uma das principais problemáticas no controle da poluição de corpos d'água. A aplicação de processos convencionais de tratamento por precipitação química para a redução destes teores, apesar do baixo custo, resulta muitas vezes em baixa eficiência (BROWN *et al.*, 2000). O investimento em tratamentos físico-químicos mais eficientes, como a troca iônica, implica em custos elevados e dificuldades de operação (PIVELI, 1997).

Diante dessa situação, o estudo da aplicação de adsorventes naturais de baixo custo na adsorção de metais em solução representa uma abordagem prioritária de pesquisa para solução de problemas ambientais relacionados ao tratamento de águas contaminadas por esses elementos.

A turfa é um sedimento orgânico formado a partir da decomposição parcial da matéria vegetal em um ambiente úmido, ácido e de pouca oxigenação. É um material poroso, altamente polar e com elevada capacidade de adsorção para metais de transição e moléculas orgânicas polares. A forte atração da turfa pela maioria dos cátions de metais em solução deve-se ao elevado teor de substâncias húmicas (ácidos húmico e fúlvico) na sua matéria orgânica. Essas substâncias, também conhecidas como polímeros naturais, são ricas em grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais (COUILLARD, 1994).

Uma das primeiras aplicações da turfa na remoção de poluentes de águas data do ano de 1930, onde foram utilizados filtros de areia e turfa para tratamento de efluentes gerados de processos da indústria têxtil (HO *et al.*, 2000). A partir daí, a

utilização do material passou a difundir-se principalmente na Europa. No entanto, somente nos últimos vinte e cinco anos, estudos acerca dos fenômenos físico-químicos de adsorção, bem como das variáveis envolvidas nos processos de remoção em coluna e em batelada, tem-se intensificado principalmente em países como a China, Reino Unido e Canadá.

O Brasil possui uma reserva de turfa calculada em 209 milhões de metros cúbicos distribuídos ao longo do seu território (FRANCHI, 2004). No início da década de 80, época correspondente ao final da crise do petróleo, vários estudos foram realizados de aplicação da turfa como veículo energético (ELETROBRÁS, 1993).

Atualmente, a turfa nacional tem sua aplicação consagrada na agricultura e na jardinagem, como fonte de matéria orgânica para fertilizar e melhorar as propriedades do solo. No tratamento de águas residuárias, no entanto, poucos estudos são encontrados na literatura referentes à aplicação do material como adsorvente de metais pesados ou de poluentes orgânicos.

Este trabalho tem como principal objetivo estudar o processo de adsorção de metais por uma turfa nacional visando seu potencial de utilização no tratamento de águas residuárias.

Partindo da caracterização completa e tratamento químico prévio do material, proveniente de uma turfeira localizada ao Sul do país, foram realizados experimentos de adsorção com a turfa em contato com soluções individuais dos íons dos metais cádmio, cobre e níquel e com uma solução preparada de efluente industrial. Os resultados obtidos foram interpretados do ponto de vista físico-químico do processo baseando-se em parâmetros cinéticos e de equilíbrio considerados imprescindíveis ao dimensionamento de um sistema de tratamento à base de adsorção.

1.1 MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVAS PARA A REALIZAÇÃO DO TRABALHO

Desde o início da década de 70, a crescente incorporação de metais pesados no meio ambiente vem preocupando os órgãos ambientais de diversos países com relação aos efeitos provocados por essas substâncias nos seres humanos e nos ecossistemas aquáticos.

Muitos metais são essenciais à vida na Terra. Outros metais não exercem nenhuma função conhecida no ciclo biológico. Em ambos os casos, em situações nas quais as concentrações dos metais excedem os níveis naturais, pode-se passar de uma condição meramente tolerável para um quadro de toxicidade aguda, com efeitos sobre os seres humanos e outros organismos (TAVARES & CARVALHO, 1992).

O cádmio, por exemplo, apresenta efeito tóxico agudo concentrando-se nos rins, fígado, pâncreas e na tireóide. O cobre pode causar distúrbios gastrintestinais, e o níquel é tóxico a peixes e plantas, além de ser considerado um elemento potencialmente carcinogênico (SEILER & SIGEL, 1988).

Na tentativa de se controlar as emissões destes poluentes, visando a preservação dos corpos d'água, valores máximos permissíveis de concentrações de metais e outras substâncias nos efluentes são estabelecidos pela legislação de acordo com sua utilização.

Atualmente, o Brasil dispõe das Legislações Estaduais (Decreto 8468, Artigo 18 e 19-A) e Federal (CONAMA N.º 20, Artigo 21) para o lançamento de efluentes líquidos nos corpos receptores (CETESB, 1991), além da Portaria N.º 1469 do MINISTÉRIO DA SAÚDE (2001), para o estabelecimento do padrão de potabilidade de águas destinadas ao consumo humano.

Grande parte das tecnologias existentes para a remoção de metais de efluentes desenvolveu-se baseada nas necessidades das indústrias e empresas de saneamento em atender a esses tipos de normas legais.

No Brasil, a precipitação química tem sido a técnica comumente aplicada para remoção de metais principalmente nas indústrias de galvanoplastia. De fato,

considerando as concentrações elevadas (da ordem de gramas por litro) de metais nos efluentes gerados nessas indústrias, a eficiência relativa obtida, a simplicidade de operação e o baixo custo justificam sua utilização na grande maioria dos casos.

Uma desvantagem desta técnica é que cada metal tem seu valor ótimo de pH de precipitação, de forma que, quando se têm misturas de diversos metais, pode ser preciso que se trabalhe em mais de uma faixa de pH (PIVELI, 1997).

Além disso, sabe-se que a redução da concentração do metal no efluente por precipitação só é atingida ao seu respectivo produto de solubilidade, o qual muitas vezes situa-se acima do permissível para descarte segundo a legislação (BROWN *et al.*, 2000).

Sendo assim, a necessidade da aplicação de tratamentos adicionais para redução da concentração remanescente de metais a níveis mais baixos, pode surgir como uma necessidade para o enquadramento dos efluentes aos requisitos da legislação ou a condições impostas por questões de qualidade ambiental.

Nesse ponto, a oportunidade de se estudar a utilização de materiais adsorventes como a turfa pode trazer uma grande contribuição não só no que se refere às técnicas de tratamento de efluentes, mas também no desenvolvimento de tecnologias de remediação, como por exemplo, na aplicação em leitos filtrantes ou barreiras de contenção para pequenos cursos d'água.

Apesar de já ter sido estudada como adsorvente de metais em outros países, a ocorrência de estudos acerca da utilização da turfa brasileira para esta finalidade é escassa, especialmente no nível de detalhamento físico-químico apresentado neste trabalho.

Dessa forma, a realização do trabalho proposto pretende não somente fornecer subsídios para estudos de novas alternativas de tratamento de águas residuárias utilizando materiais naturais, abundantes e de baixo custo, mas também agregar um novo valor além dos já atribuídos à turfa nacional.

É importante ressaltar que este trabalho de pesquisa é uma seqüência do trabalho realizado no programa de mestrado (PETRONI, 1999), onde foi estudado o

potencial de adsorção da turfa para os íons dos metais Zn e Cd em soluções aquosas. Na ocasião, além da familiarização adquirida no manuseio do material, foram avaliados parâmetros como: formas de tratamento da turfa, influência do pH e de elementos interferentes no processo e definição das condições adequadas para a realização de experimentos de adsorção em batelada e em coluna.

1.2 OBJETIVOS

Visando contribuir com a ampliação das estratégias de controle de poluentes através do desenvolvimento de tecnologia de baixo custo para o tratamento de águas residuárias, o presente trabalho tem como objetivo principal estudar o processo de adsorção de íons de metais em solução por uma turfa nacional.

Dentre os objetivos específicos a serem atingidos com a realização do trabalho, podem ser citados:

- A atualização e consolidação das informações técnicas e científicas disponíveis relacionadas à adsorção de metais em turfa.
- A caracterização de diferentes amostras de turfa coletadas de uma turfeira localizada no Estado de Santa Catarina.
- O estudo físico-químico da adsorção de Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa pela turfa mediante experimentos em batelada considerando a abordagem cinética e de equilíbrio do processo.
- O estudo da adsorção de Ni^{2+} em leito fixo, incluindo a construção das curvas de *breakthrough* e de eluição, além do estudo da capacidade de regeneração e reutilização da turfa.
- A avaliação do comportamento da turfa na adsorção de Ni^{2+} de uma solução preparada de um efluente industrial proveniente de um processo de tratamento superficial de peças metálicas.

CAPÍTULO 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 TURFA

A turfa é o primeiro produto da evolução da série dos combustíveis fósseis sólidos. É um material de idade geológica recente constituído de uma mistura heterogênea de materiais orgânicos parcialmente decompostos e de materiais inorgânicos que se acumularam em ambientes saturados d'água (ELETROBRÁS, 1993).

Tendo em vista sua composição e seu processo característico de formação, é comum observar na literatura a turfa definida sob diferentes denominações, como por exemplo: sedimento orgânico, substância fóssil organo-mineral, matéria vegetal parcialmente fossilizada, entre outras (KIEHL, 1985, COULLARD, 1994, PETRONI *et al.*, 2000).

Com relação ao seu aspecto, a turfa apresenta coloração variável entre o marrom escuro e o preto, consistência branda quando úmida e tenaz quando seca (KIEHL, 1985).

A formação da turfa se dá pela decomposição parcial da matéria orgânica vegetal em um ambiente úmido e pouco oxigenado, onde o acúmulo do material é mais rápido que sua decomposição (COUILLARD, 1994).

Durante este processo, a matéria vegetal sofre alterações, perdendo gás carbônico e metano, transformando-se em compostos húmicos, sofrendo uma concentração em carbono e uma diminuição do teor de oxigênio. Recebe

ocasionalmente argilas e sílica que irão constituir a maior porção das cinzas das turfas (ABREU, 1973).

De acordo com a INTERNATIONAL PEAT SOCIETY (IPS *apud* FRANCHI, 2000), mais de 90% das turfeiras no mundo situam-se nas regiões frias e temperadas da Europa, Ásia e América do Norte. O remanescente concentra-se em latitudes tropicais e subtropicais, em sua maioria em ambientes florestais.

Nas regiões frias, as turfas são formadas de musgos (normalmente do gênero *Sphagnum*) e de matéria húmica proveniente da alteração de diversas plantas (FRANCHI, 2000, ABREU, 1973).

No Brasil, são encontradas turfas de dois tipos: as turfas de gramíneas, ciperáceas e de outras plantas que se desenvolvem nos pântanos, e as turfas de algas ou sapropelitos, que têm o aspecto de uma lama com poucos detritos de plantas superiores. Entre esses extremos há uma gradação de tipos contendo quantidades variáveis desses materiais (ABREU, 1973).

Do ponto de vista físico-químico, a turfa pode ser definida como um material poroso e altamente polar, com alta capacidade de adsorção e troca de cátions (COUPAL & LALANCETTE, 1976). Suas características são diretamente influenciadas pela sua idade, pela região climática onde se formou a turfeira e principalmente pelo tipo de vegetal que a originou (gramas, árvores, musgos ou outras plantas do pântano).

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 (ELETROBRÁS, 1993, ABREU, 1973).

As formas energéticas convencionais de turfa são a turfa moída, extrudada ou em briquetes. O poder calorífico superior da turfa com umidade entre 50% e 55% varia de 2.000kcal.kg^{-1} a 3.000kcal.kg^{-1} ; para a turfa seca ao ar, com umidade entre 25% e 50%, é de aproximadamente 3.500kcal.kg^{-1} e para briquetes, com umidade entre 10 e 15%, de 4.400kcal.kg^{-1} (ELETROBRÁS, 1993).

A necessidade imprescindível de secar a turfa reduz o valor do material como combustível. A secagem artificial por aquecimento é por demais onerosa e a secagem natural, ao ar, é lenta e depende das condições atmosféricas. Nessas condições, seu poder calorífico é comparável ao da lenha seca (ABREU, 1973).

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 (de 0,2% a 0,4%), e o dobro do teor de nitrogênio, o que implica em mais amônia como subproduto da gaseificação (ELETROBRÁS, 1993).

Por ser considerada excelente fonte de matéria orgânica para fertilizar e melhorar as propriedades do solo, a utilização da turfa na agricultura e na jardinagem encontra nos dias de hoje sua mais vasta aplicação.

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).

Dentre as várias formas de utilização agrícola da turfa podem ser citadas: como solo agrícola, depois de drenada, a turfeira é preparada para receber as culturas; como fonte de matéria orgânica, empregada sob a denominação de fertilizante orgânico simples; como fonte de matéria orgânica enriquecida de nutrientes minerais, comercializada como fertilizante organo-mineral; como matéria prima na preparação de compostos; como veículo para microorganismos inoculantes de sementes de leguminosas; entre outras (KIEHL, 1985).

Nos últimos vinte e cinco anos, a turfa tem sido amplamente estudada como alternativa tecnológica de utilização de um 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 metais pesados de águas residuárias (COUILLARD, 1994).

2.1.2 A TURFA NO BRASIL

De acordo com um levantamento recente realizado por FRANCHI (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.

A produção anual das duas maiores unidades produtoras de turfa é de aproximadamente 145 mil metros cúbicos, dos quais 80% é destinado a aplicações na agricultura e jardinagem, 14% à geração de energia e o restante na área ambiental, na recuperação de áreas degradadas. Existem ainda, planos de se expandir a produção de turfa brasileira em 27%, e projetos em andamento para a comercialização de produtos para a purificação de águas residuárias e contenção de vazamentos de hidrocarbonetos (FRANCHI, 2004).

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.

Classificada na época por especialistas como um combustível medíocre, o aproveitamento da turfa brasileira foi recomendado para aplicações na agricultura como fonte de matéria orgânica para o solo, em substituição à produção da turfa energética (ABREU, 1973).

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 (ELETROBRÁS, 1993).

A produção de turfa brasileira para aplicação agrícola teve início no final década de 80, quando a CESP - Companhia Energética de São Paulo - iniciou a lavra de um módulo de 50ha 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). Atualmente a empresa segue a exploração da turfeira de Eugênio de Melo para produção de condicionador de solo a base de turfa, indicado para o cultivo de hortaliças, flores, paisagismo, citros, café, gengibre, cebola, frutas, entre outras (EUCATEX, 2004).

Juntamente com a EUCATEX MINERAL, a empresa FLORESTAL S.A. constitui uma das unidades produtoras de turfa mais importantes do país. Conforme será mostrado posteriormente, a turfa utilizada neste trabalho é proveniente desta empresa. Um histórico detalhado sobre a produção e aplicação desta turfa será apresentado no item 3.4.

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 (O ESTADO DE S. PAULO, 2000).

Outro exemplo é o *Sphag Sorb*, fabricado pela *Lakeland Peat Moss*, também produzido a partir de musgo canadense. Segundo informações do fabricante, o custo da remoção de um litro de óleo pela utilização do produto é de US\$ 1,00, e após o uso, o material pode ser disposto em aterro ou até mesmo abandonado no próprio local, pois sua degradação ocorre simultaneamente à da substância absorvida (GAZETA MERCANTIL, 1999).

Com relação à utilização da turfa brasileira no tratamento de efluentes contaminados por metais pesados, conforme já apresentado como parte das justificativas para a realização deste trabalho, as aplicações nessa área têm sido limitadas a trabalhos de pesquisa na maioria das vezes com o enfoque voltado ao estudo do fenômeno de adsorção dos metais em solução (D'ÁVILA *et al.*, 1992, SANTOS, 1998, LAMIN *et al.*, 2001, PETRONI, 1999, PETRONI *et al.*, 2000, 2001, 2004). Até o ponto em que foi realizada a pesquisa neste trabalho, não foram verificadas ocorrências de aplicações práticas da turfa para esta finalidade.

A seguir, no item 2.2, serão apresentadas e discutidas algumas características e propriedades da turfa na aplicação como material adsorvente em processos de tratamento de efluentes.

2.2 USO DA TURFA NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS

A turfa é reconhecida mundialmente, há mais de quarenta anos, como um material adequado ao tratamento de águas residuárias. Das primeiras ocorrências de utilização do material que se tem registro, destacam-se a aplicação da turfa em filtros de areia e turfa para o tratamento de efluentes da indústria têxtil no ano de 1930 (OTTENMEYER *apud* HO *et al.*, 2000), e a utilização de uma área drenada de uma turfeira para o tratamento de águas residuárias, em operação desde 1957, em um vilarejo na Finlândia (SURAKKA & KAMPPI *apud* HO *et al.*, 2000).

A partir dessa época, a utilização do material para esta finalidade passou a difundir-se principalmente na Europa, Canadá e Estados Unidos. Como exemplo de aplicação prática mais recente, em meados da década de 90, pode ser citada a patente americana registrada por BUELNA & BÉLANGER (1993), a qual refere-se ao uso da turfa canadense em processos de biofiltração em leito orgânico, aplicáveis ao tratamento de efluentes domésticos e industriais para satisfazer as necessidades de pequenas comunidades (de até 2.000 habitantes) e pequenas indústrias.

Tendo em vista as vantagens ambientais observadas nas aplicações práticas da turfa em processos de saneamento, nos últimos vinte e cinco anos, verifica-se em países como a China, Reino Unido e Canadá, a intensificação da produção científica a cerca dos fenômenos físico-químicos envolvidos na remoção dos poluentes, bem como das variáveis de processo dos sistemas de tratamento.

Nesses anos, além do vasto material produzido a respeito do assunto, os quais muitos deles são referenciados em discussões apresentadas ao longo deste trabalho, quatro revisões completas foram realizadas, sendo três delas abordando aspectos gerais da utilização da turfa no tratamento de águas residuárias (VIRARAGHAVAN & AYYASWAMI, 1987, VIRARAGHAVAN, 1991, COUILLARD, 1994) e uma referente ao uso do material na remoção de metais pesados de efluentes (BROWN *et al.*, 2000).

De uma maneira geral, nestes trabalhos, a turfa é apresentada como um adsorvente eficiente e um bom meio filtrante, não só no que se refere aos metais e

hidrocarbonetos, mas também na remoção de sólidos em suspensão, odor, matéria orgânica e outras substâncias.

Outros estudos são encontrados referentes à utilização da turfa como adsorvente na remoção de herbicidas (CLOUTIER *et al.*, 1985), cor (HO & MCKAY, 1998), nutrientes (NICHOLS *apud* COUILLARD, 1994), no tratamento de esgoto industrial e doméstico (RIZNYK, *et al.*, 1993; BUELNA, 1994), tratamento de efluentes de fossa séptica (VIRARAGHAVAN & RANA, 1991) e tratamento de águas residuárias de matadouro e indústria de laticínio (VIRARAGHAVAN & KIKKERI, 1988).

Diversas vantagens podem ser apontadas com relação à utilização da turfa para estas aplicações, como por exemplo:

- Boas características adsorptivas: a turfa, na sua forma natural, é um material altamente polar e poroso. Tratamentos químicos ou térmicos podem melhorar essa característica (COUILLARD, 1994).
- Baixo custo: além de ser um material abundante, a turfa apresenta resultados economicamente favoráveis quando tem sua capacidade de adsorção comparada a resinas de troca iônica, carvão ativado, sílica e alumina (VIRARAGHAVAN & AYYASWAMI, 1987; ALLEN, *et al.*, 1994).
- Facilidade de utilização: por ser um material natural e não apresentar características abrasivas nem tóxicas, a turfa é de fácil manuseio e não requer mão de obra especializada.

As formas de utilização da turfa na remoção de poluentes de efluentes líquidos podem variar desde leitos e colunas filtrantes a reatores operando em processos contínuos ou em batelada.

Na etapa de projeto dos sistemas de tratamento, a realização de estudos preliminares mediante experimentos em escala de laboratório é considerada de fundamental importância para determinação de parâmetros que determinam a eficiência dos sistemas dimensionados.

No caso específico da aplicação da turfa para adsorção de metais, as variáveis normalmente consideradas nestes estudos são as condições de tratamento do material, a influência do pH do meio, a capacidade de adsorção, além de aspectos cinéticos e de equilíbrio relacionados ao processo de remoção. A seguir, no item 2.3, serão discutidos alguns aspectos considerados relevantes nesses estudos.

2.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA

2.3.1 ADSORÇÃO (WEBER, 1972)

A adsorção, primeiramente observada por C. W. Scheele em 1773 para gases e em seguida para soluções por Lowitz em 1785 (KRAEMER *apud* WEBER 1972), é atualmente reconhecida como sendo um fenômeno significativo na maioria dos processos físicos, químicos e biológicos da natureza. A sorção em sólidos, particularmente em carvão ativado, é uma operação amplamente utilizada para a purificação de águas e águas residuárias.

A adsorção pode ser definida como sendo o acúmulo ou a concentração de substâncias em uma superfície ou interface. O processo pode ocorrer em uma interface entre duas fases, tais como, líquido-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido. O material concentrado ou adsorvido é chamado de adsorbato e a fase adsorvedora é chamada de adsorvente.

A absorção, por sua vez, é um processo no qual as moléculas ou átomos de uma fase interpenetram quase uniformemente entre aquelas da outra fase para formar uma "solução" com a segunda fase.

O termo sorção, o qual inclui ambas a adsorção e absorção, é uma expressão genérica utilizada para definir um processo no qual um componente move-se de uma fase para se acumular em outra, particularmente para casos em que a segunda fase é sólida.

As diferenças fenomenológicas entre adsorção e absorção são ilustradas graficamente na FIG. 2.1 para reações de cada tipo nas quais uma substância move-

se da fase líquida para a fase sólida. A letra C no eixo das abscissas representa a concentração do adsorbato na fase líquida em contato com a fase sólida em uma interface líquido-sólido. O termo q_e no eixo das ordenadas representa a quantidade de substância que se moveu através da interface.

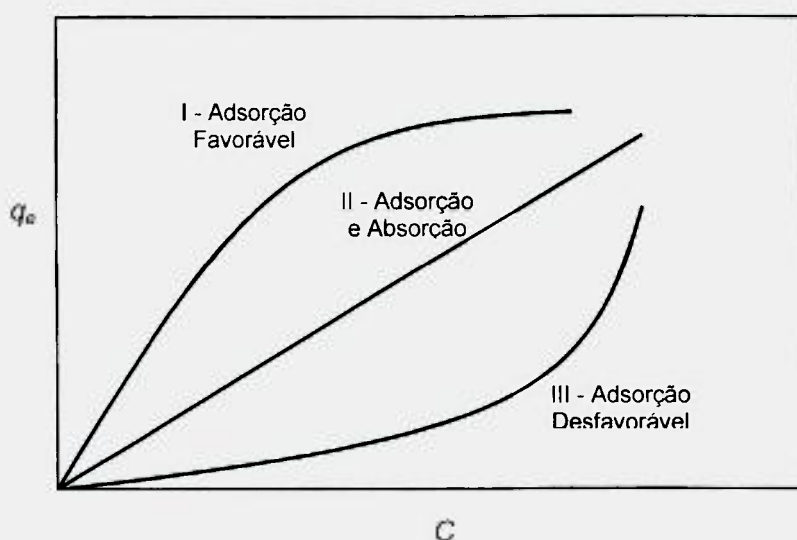


FIGURA 2.1 – Tipos de sorção (WEBER, 1972).

As curvas I e III indicam, para adsorção, a dependência curvilínea da quantidade concentrada na superfície sólida com a quantidade remanescente em solução para modelos favoráveis e desfavoráveis de separação, respectivamente. A curva II representa um modelo linear de adsorção, ou de absorção, diretamente proporcional à concentração.

2.3.2 ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DA ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA

Conforme já se pode observar no item 2.1, a matéria orgânica destaca-se entre os constituintes da turfa por ser majoritária na sua composição e principalmente por desempenhar as funções chave nas diversas aplicações tecnológicas atribuídas ao material.

Dentre os constituintes da matéria orgânica da turfa, as substâncias húmicas (subdivididas em ácido húmico e fúlvico) figuram como as principais substâncias de interesse no processo de adsorção de metais e outros poluentes em solução.

Essas substâncias, também conhecidas como polímeros naturais, consistem de moléculas orgânicas complexas de alto peso molecular, nas quais se verifica a presença, em grande quantidade, de grupos polares tais como álcoois, ácidos carboxílicos, cetonas e fenólicos, os quais estão diretamente envolvidos nos mecanismos de adsorção dos metais e moléculas orgânicas polares (HO & MCKAY, 1998). Na FIG. 2.2 é ilustrado um modelo de estrutura de uma molécula de ácido húmico (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).

A interação entre os grupos funcionais das substâncias húmicas e os metais ocorre de acordo com a afinidade das ligações formadas entre essas espécies. Essa afinidade pode variar de fracas forças de atração à formação de ligações coordenadas altamente estáveis.

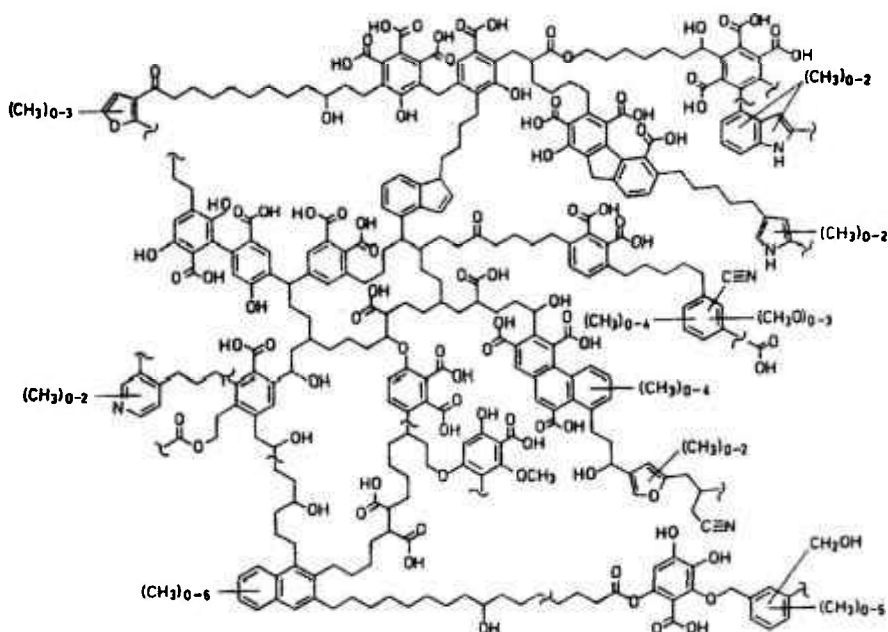


FIGURA 2.2 – Molécula de ácido húmico (SCHULTEN & SCHNITZER, 1993).

A complexação do Cu^{2+} por exemplo, pode ocorrer por meio de: (a) uma ligação formada por uma molécula de água; (b) uma atração eletrostática entre o metal e o grupo COO^- ; (c) uma ligação coordenada com um grupo doador de elétrons e (d) formação de uma estrutura quelante (anel), por intermédio dos sítios COO^- e OH fenólico, conforme ilustrado na FIG. 2.3 (STEVENSON, 1994).

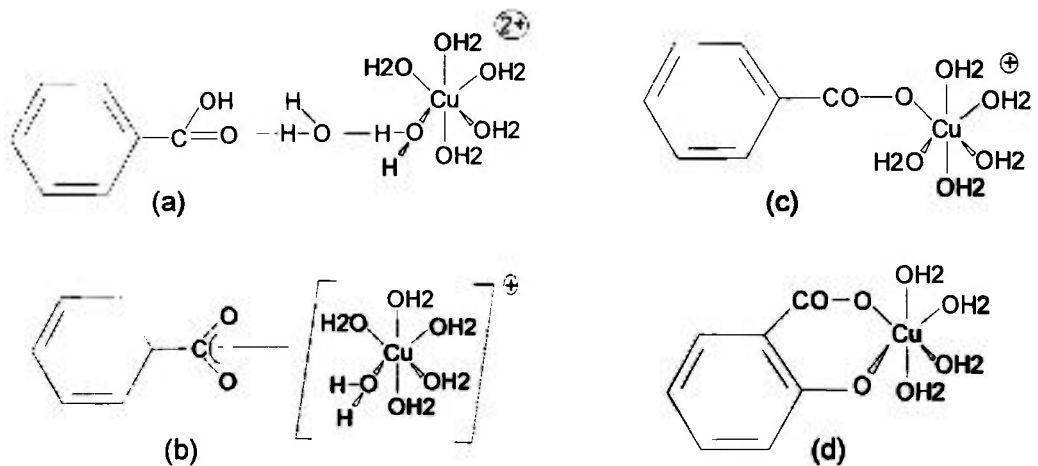


FIGURA 2.3 – Formas de interação do ion Cu^{2+} com os grupos funcionais das substâncias húmicas (STEVENSON, 1994).

A interação do metal com os grupos funcionais ocorre preferencialmente nos sítios capazes de formar complexos mais fortemente ligados, ou seja, os que formam ligações coordenadas e estruturas quelantes (anéis) (c e d). A formação das ligações mais fracas vai ocorrendo à medida que os sítios mais fortes vão ficando saturados. A maioria dos estudos realizados enfatiza a formação dos anéis quelantes, porém esse mecanismo não pode ser considerado sozinho. Evidências indiretas para a formação de compostos altamente estáveis vêm da dificuldade experimental de se obter o ácido húmico do solo isento de metais (STEVENSON, 1994).

Além do caráter químico das reações envolvendo as substâncias húmicas, a influência do pH do meio constitui outro aspecto comumente considerado nos estudos de adsorção de metais em turfa.

A capacidade natural de adsorção da turfa está diretamente relacionada ao pH. Nesse ponto, observa-se como consenso nos estudos realizados com turfas de diferentes origens, um comportamento típico do material, no qual em pH acima de 9, a turfa não é estável, ou seja, a sua estrutura se degrada. Em pH abaixo de 3, a maioria dos metais é fracamente adsorvida. Entre esses valores, sabe-se que a turfa é capaz de adsorver os metais de forma eficiente (COUPAL & LALANCETTE, 1976).

GOSSET *et al.*, (1986) estudaram a influência do pH sobre a adsorção de Zn, Cd e Ni em turfas francesas em experimentos em batelada. Os autores obtiveram mais de 90% de remoção dos metais em uma faixa de pH de 4,0 a 6,7. Em pH 2,0 a 3,3, 50% dos metais foram adsorvidos pelas turfas e em pH 1,5 a 2,0 apenas 10%.

Em trabalhos anteriores (PETRONI, 1999, PETRONI *et al.* 2000), a influência do pH na retenção de Zn e Cd de soluções aquosas foi estudada em experimentos em colunas de turfa brasileira. Nesse caso foram verificadas as retenções quantitativas (>95%) dos metais nas colunas na faixa de pH de 3,7 a 6,5. Abaixo desta faixa, a retenção foi fortemente prejudicada e, em pH 2,0, praticamente nula.

Com relação a outros aspectos citados anteriormente, como a capacidade de adsorção da turfa, aspectos cinéticos e de equilíbrio do processo, estes serão oportunamente detalhados nos itens 2.3.3 e 2.3.4.

2.3.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA

Na etapa de dimensionamento de qualquer sistema (reator) de tratamento de água a base de adsorção, o conhecimento da cinética do processo aliado às características hidráulicas do reator permite a determinação do grau de conversão do poluente no reator e com isso a avaliação da eficiência de remoção do poluente. Além disso, por meio do estudo cinético podem ser obtidas indicações importantes a

respeito do mecanismo de adsorção limitante no processo (FAUST & ALY, 1987; HO & MCKAY, 1999).

Da mesma forma, no caso da turfa, o estudo cinético de adsorção dos metais em solução aquosa pode prever sobre a velocidade de remoção dos metais para que se possa dimensionar sistemas apropriados de tratamento de águas contaminadas por metais.

Com relação aos modelos cinéticos empregados para descrever processos de adsorção como o de metais pela turfa, de acordo com HO & MCKAY (1999), normalmente é incorreto se utilizar modelos cinéticos simples como equações de primeira ou de segunda ordem para representar a adsorção em superfícies pouco homogêneas devido ao fato de os fenômenos de transporte e as reações químicas nessas superfícies serem experimentalmente inseparáveis.

Sendo assim, para estes casos são utilizadas equações de velocidade como as de pseudo-primeira ordem ou pseudo-segunda ordem, por meio das quais normalmente se verifica a melhor correlação de dados experimentais.

Em uma revisão recente realizada por HO & MCKAY (1999), os autores contabilizaram mais de setenta trabalhos publicados desde 1984 sobre a adsorção de corantes, metais e outras substâncias orgânicas em solução por adsorventes ou bioadsorventes. Do total dos trabalhos, foi verificado em quarenta e três estudos os dados experimentais representados pelo modelo de pseudo-primeira ordem. Destes, onze foram testados segundo a equação de pseudo-segunda ordem, da qual foram obtidos em todos os casos resultados superiores de correlação dos dados experimentais segundo esta equação.

2.3.3.1 EQUAÇÃO DE PSEUDO-PRIMEIRA ORDEM

A equação de Lagergren (LAGERGREN *apud* HO & MCKAY, 2000) foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido. É uma das equações de velocidade mais aplicadas para

adsorção de um soluto de um líquido, e pode ser representada por (HO & MCKAY, 1999):

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t) \quad (2.1)$$

onde k é a constante de velocidade em min^{-1} , q_e a concentração de metal no adsorvente no equilíbrio em mg.g^{-1} e q_t a concentração de metal no adsorvente no tempo t em mg.g^{-1} .

Separando as variáveis na equação (2.1):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)} = k dt \quad (2.2)$$

Integrando para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se:

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = kt \quad (2.3)$$

A qual representa a lei de velocidade integrada para a reação de pseudo-primeira ordem.

A forma linearizada da equação (2.3) pode ser obtida por:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - kt \quad (2.4)$$

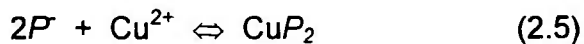
Nesta equação, a constante de velocidade k pode ser calculada por meio do coeficiente angular obtido da representação gráfica de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t . No entanto, analisando a equação (2.4) é fácil notar a dificuldade de se utilizar este modelo pela necessidade de se determinar previamente, de alguma forma, o parâmetro q_e para isso. Uma das técnicas utilizadas neste caso é a da extrapolação dos dados experimentais a $t = \infty$, ou tratar o parâmetro q_e como um parâmetro ajustável a ser determinado por métodos de tentativa e erro (HO & MCKAY, 1999).

Neste trabalho, conforme será descrito posteriormente na apresentação dos resultados (Capítulo 4), os valores de q_e foram estimados com o auxílio da interpretação prévia dos dados experimentais, segundo o modelo de pseudo-segunda ordem (mostrado no item 2.3.3.2).

De acordo com AHARONI & SPARKS (*apud* HO & MCKAY, 1999), esta equação aplicada a resultados experimentais difere de uma equação de primeira ordem em dois aspectos. Em primeiro lugar, o parâmetro $k(q_e - q_t)$ não representa o número de sítios disponíveis na superfície do adsorvedor. Além disso, conforme mencionado anteriormente, o parâmetro $\ln(q_e)$ é um parâmetro ajustável, o qual normalmente não coincide com o valor obtido do coeficiente linear obtido por meio do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t .

2.3.3.2 EQUAÇÃO DE PSEUDO-SEGUNDA ORDEM (HO & MCKAY, 2000)

Conforme descrito no item 2.3.2, a adsorção de íons de metais em solução ocorre predominantemente pelos grupos funcionais das substâncias húmicas da turfa. Tomando como exemplo a situação representada na FIG. 2.3, a reação entre o Cu^{2+} e o grupo funcional da turfa pode ser representada de duas formas (COLEMAN *et al.* *apud* HO & MCKAY, 2000):



onde P e HP são os sítios de adsorção na superfície da turfa.

Na intenção de apresentar uma equação representativa da adsorção de metais bivalentes na turfa, HO & MCKAY (2000) assumiram a hipótese de que o processo pode ser representado por uma cinética de pseudo-segunda ordem em que a etapa limitante do processo é adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento de elétrons devido a forças covalentes existentes entre o adsorvente e o adsorbato (HO & MCKAY, 2000).

Na etapa inicial do desenvolvimento de qualquer modelo matemático, algumas considerações devem ser feitas. Inicialmente, deve-se assumir que o fenômeno de adsorção dos metais pode ser representado pela equação de Langmuir. Isso significa dizer que o fenômeno atende às condições a serem apresentadas no item 2.3.4.2. Dessa forma, a lei cinética de pseudo-segunda ordem pode ser relacionada à quantidade de íons metálicos na superfície da turfa e à

quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio. A quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio q_e é função, por exemplo, da temperatura, da concentração inicial de metais, da concentração de turfa e da natureza da interação entre o adsorbato e o adsorvente.

A expressão de velocidade de pseudo-segunda ordem utilizada para as reações de adsorção apresentadas em (2.5) e (2.6) pode ser descrita por (HO & MCKAY, 2000):

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k[(P)_e - (P)_t]^2 \quad (2.7)$$

ou

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k[(HP)_e - (HP)_t]^2 \quad (2.8)$$

Nas equações, $(P)_t$ e $(HP)_t$ correspondem ao número de sítios da turfa ocupados no tempo t e $(P)_e$ e $(HP)_e$ o número de sítios disponíveis na turfa no equilíbrio.

As equações cinéticas da velocidade podem ser reescritas da seguinte forma:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

onde k é a constante de velocidade em $\text{g.mg}^{-1}\text{min}^{-1}$, q_e a concentração de metal adsorvido à turfa no equilíbrio em mg.g^{-1} e q_t a concentração de metal adsorvido à turfa no tempo t em mg.g^{-1} .

Separando as variáveis da equação (2.9):

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k dt \quad (2.10)$$

Integrando para os limites $t = 0$ a $t = t$ e $q_t = 0$ a $q_t = q_t$, tem-se:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (2.11)$$

A qual representa a lei de velocidade integrada para uma reação de pseudo-segunda ordem. A equação (2.11) pode ser expressa em função de q_t na forma:

$$q_t = \frac{t}{1/kq_e^2 + t/q_e} \quad (2.12)$$

Da linearização da equação (2.12) se obtém:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (2.13)$$

Da equação (2.13) é definida a velocidade inicial de adsorção h , expressa por:

$$h = kq_e^2 \quad (2.14)$$

Substituindo a equação (2.14) na equação (2.13), tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e}t \quad (2.15)$$

As constantes q_e , h e k podem ser obtidas por meio do gráfico de t/q_t em função de t .

2.3.4 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE METAIS EM TURFA

Uma maneira prática e usual de se quantificar a adsorção é por meio da construção de isotermas de adsorção. Isotermas consistem de curvas para descrever a dependência da quantidade de adsorbato concentrada na superfície sólida em função da quantidade remanescente em solução na condição de equilíbrio (FIG. 2.1).

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 adsorvente, em temperatura constante, por período de tempo previamente estabelecido para que seja assegurada a condição de equilíbrio.

Os dados obtidos nestes experimentos são aplicados a modelos teóricos na intenção de se avaliar e compreender as variáveis que controlam o processo de adsorção. Dentre os modelos mais utilizados destacam-se normalmente as equações de Freundlich e Langmuir.

No caso da adsorção de metais pela turfa, a equação de Langmuir é geralmente apresentada como a melhor opção de ajuste de dados de equilíbrio (BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989; SHARMA & FORSTER, 1993; ALLEN *et al.*, 1994; MCKAY & PORTER, 1997). No entanto, em alguns trabalhos da literatura verifica-se o ajuste pela utilização de ambos os modelos de Freundlich e Langmuir (VIRARAGHAVAN & RAO, 1993; HO *et al.*, 1995).

Na TAB. 2.1 este aspecto é ilustrado por meio de resultados de coeficientes de correlação (r ou r^2) obtidos de estudos de equilíbrio de adsorção dos íons dos metais Zn, Cd, Cu Ni, Pb e Cr(VI) em turfa.

TABELA 2.1 – Isotermas de Freundlich e Langmuir utilizadas em estudos de equilíbrio da adsorção de metais em turfa.

| METAL | FREUNDLICH | LANGMUIR | Referência |
|------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
| Zn ²⁺ | $r = 0,981$ | $r = 0,988$ | BENCHEIKH-LEHOCINE, 1989 |
| | $r^2 = 0,9732; 0,9495^*$ | $r^2 = 0,9992$ | MCKAY & PORTER, 1997 |
| | - | $r = 0,999$ | PETRONI <i>et al.</i> , 2001 |
| Cd ²⁺ | $r = 0,995^{**}$ | $r = 0,995^{**}$ | VIRARAGHAVAN & RAO, 1993 |
| | $r^2 = 0,9719; 0,9116^*$ | $r^2 = 0,9999$ | MCKAY & PORTER, 1997 |
| | - | $r = 0,997$ | PETRONI <i>et al.</i> , 2001 |
| Cu ²⁺ | $r^2 = 0,9157$ | $r^2 = 0,9996$ | HO <i>et al.</i> , 2002 |
| | $r^2 = 0,9939; 9589^*$ | $r^2 = 0,9991$ | MCKAY & PORTER, 1997 |
| Ni ²⁺ | $r^2 = 0,9618$ | $r^2 = 0,9988$ | HO <i>et al.</i> , 2002 |
| | $r^2 = 0,985$ a $0,992^\dagger$ | $r^2 = 0,984$ a $0,991^\dagger$ | HO <i>et al.</i> , 1995 |
| Pb ²⁺ | - | $r^2 = 0,987$ a $0,997^{††}$ | HO <i>et al.</i> , 1996 |
| Cr ⁶⁺ | $r^2 = 0,978$ (pH 4,0) | $r^2 = 0,988$ (pH 4,0) | SHARMA & FORSTER, 1993 |

*Valores calculados em faixas de concentrações baixa e alta, respectivamente.

**Valores calculados de experimentos realizados a 5°C.

†Valores calculados de experimentos realizados na faixa de pH 4,0 a 7,0.

††Valores calculados de experimentos realizados na faixa de pH 4,0 a 6,0 de 10°C a 40°C.

A seguir, nos itens 2.3.4.1 e 2.3.4.2, serão apresentados detalhadamente os dois modelos contemplados nos estudos de adsorção realizados neste trabalho.

2.3.4.1 ISOTERMA DE FREUNDLICH

Em 1906 Freundlich apresentou o primeiro modelo de isoterma de adsorção que se tem conhecimento. Desenvolvido em bases empíricas, este modelo é normalmente aplicado a sistemas não ideais de adsorção, tanto em superfícies heterogêneas como para adsorção em multicamadas (HO *et al.*, 2002).

A isoterma de Freundlich é provavelmente a mais utilizada para descrever matematicamente a adsorção em soluções aquosas (FAUST & ALY, 1987). Em processos de tratamento de água, por exemplo, sua aplicação é muito freqüente na adsorção de poluentes orgânicos em carvão ativado em pó (WEBER, 1972).

Apesar disso, por se tratar de modelo empírico, a equação de Freundlich é muitas vezes criticada pela falta de fundamentação termodinâmica no seu desenvolvimento (HO *et al.*, 2002). Além disso, é muito comum se verificar o ajuste de dados de equilíbrio segundo esta equação para faixas estreitas de concentração do adsorbato (WEBER, 1972).

A equação de Freundlich pode ser representada por (FAUST & ALY, 1987):

$$q_e = a_F C_e^{b_F} \quad (2.16)$$

onde q_e e C_e representam respectivamente as concentrações do adsorbato no adsorvente e em solução, e a_F e b_F são constantes empíricas características do sistema.

Reescrevendo a equação (2.16) na forma logarítmica tem-se:

$$\ln q_e = \ln a_F + b_F \ln C_e \quad (2.17)$$

O gráfico de $\ln q_e$ em função de C_e permite a determinação das constantes a_F e b_F .

2.3.4.2 ISOTERMA DE LANGMUIR

Em 1916, o químico industrial americano Irving Langmuir deduziu uma expressão para a fração de equilíbrio de uma superfície sólida (adsorvente) coberta por um adsorbato em função da concentração desse adsorbato na fase gasosa ou líquida. O modelo teórico foi desenvolvido baseado nas seguintes hipóteses (MORTIMER, 1993; MOORE, 1976):

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

A reação de adsorção pode ser representada por:



O processo de adsorção pode ser considerado um processo elementar, no qual a velocidade de adsorção é proporcional à concentração de A na fase fluida e também proporcional à fração $1 - \theta$ de sítios disponíveis para adsorção:

$$\text{velocidade de adsorção} = k_1[A](1-\theta) \quad (2.18)$$

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

$$\text{velocidade de dessorção} = k_2\theta \quad (2.19)$$

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

$$k_1\theta = k_2[A](1-\theta) \quad (2.20)$$

resolvendo para θ , tem-se :

$$\theta = \frac{k_1[A]}{k_1 + k_2[A]} = \frac{K[A]}{1 + K[A]} \quad (2.21)$$

onde K é a constante de equilíbrio de Langmuir em $L.mmol^{-1}$ ou $L.mg^{-1}$ definida por:

$$K = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.22)$$

A equação (2.21) é conhecida como isoterma de Langmuir. O nome "isoterma" é utilizado, pois a fórmula fornece a fração da superfície coberta em função da concentração da substância A a uma determinada temperatura (MORTIMER, 1993).

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

$$x = \frac{bK[A]}{1 + K[A]} \quad (2.23)$$

Substituindo: $bK = a_L$, e tem-se

$$x = \frac{a_L[A]}{1 + K[A]} \quad (2.24)$$

onde a_L é uma constante característica da equação de Langmuir dada em

Analogamente, para a adsorção de metais em solução aquosa na turfa, a isoterma de Langmuir representada pela equação (2.24), pode ser escrita por:

$$q_e = \frac{a_L C_e}{1 + K C_e} \quad (2.25)$$

Onde q_e representa a concentração de equilíbrio dos metais na turfa, em mg.g^{-1} , e C_e a concentração de equilíbrio dos metais em solução, em mg.L^{-1} .

As constantes a_L e K podem ser determinadas pela linearização da equação (2.25):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{a_L} + \frac{K}{a_L} C_e \quad (2.26)$$

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

Além deste importante parâmetro, a isoterma permite ainda o cálculo da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) por meio da constante K , para que se possa avaliar o tipo de adsorção (física ou química) característico do processo pela equação (JAMES & HEALY, 1972):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad (2.27)$$

2.3.5 ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

Um aspecto de particular importância na operação de processos à base de adsorção, refere-se à maneira pela qual o adsorvente entra em contato com o fluido contendo o adsorbato a ser tratado.

A inconveniência e o relativo custo de se transportar continuamente partículas sólidas em situações que necessitam de operação em regime permanente,

como ocorre nas operações em batelada, muitas vezes torna mais econômico fazer percolar o fluido a ser tratado através de um leito estacionário, ou leito fixo de adsorvente.

A percolação de quantidades crescentes de fluido através do leito fixo implica em um conseqüente aumento da concentração do adsorbato na fase sólida. Esta técnica é amplamente utilizada e encontra aplicações nos mais diversos campos, como na recuperação de vapores de solvente de gases, purificação de ar como em máscara de gases, desidratação de gases e líquidos, descoloração de óleos vegetais e minerais, concentração de solutos de soluções líquidas como no tratamento de águas, e em muitos outros casos. (TREYBAL, 1981).

Operações de fluxo contínuo em leito fixo (ou em coluna), apresentam uma importante vantagem sobre operações em batelada, pois as taxas de adsorção dependem da concentração do soluto na solução a ser tratada.

Em operações em coluna, o adsorvente está continuamente em contato com a solução na sua concentração inicial. Conseqüentemente, a concentração da solução em contato com o adsorvente no leito fixo em uma coluna é relativamente constante. Para um processo em batelada, a concentração do soluto em contato com uma certa quantidade de adsorvente decresce no decorrer da adsorção, implicando em uma queda de eficiência do adsorvente na remoção do soluto (WEBER, 1972).

2.3.5.1 CURVA DE *BREAKTHROUGH* (WEBER, 1972)

Em processos de tratamento de águas e águas residuárias que utilizam operações de adsorção em leito fixo, a solução a ser tratada é percolada através de um leito estacionário constituído por uma coluna empacotada com o material adsorvente.

Nessas condições, à medida que a solução é percolada, prevalece uma condição de regime de desequilíbrio, ou não-equilíbrio, na qual o adsorvente passa a remover continuamente as impurezas contidas na solução durante todo o período útil

de operação. A FIG. 2.4 apresenta graficamente um modelo de comportamento normalmente obtido para um adsorvente sendo operado em leito fixo.

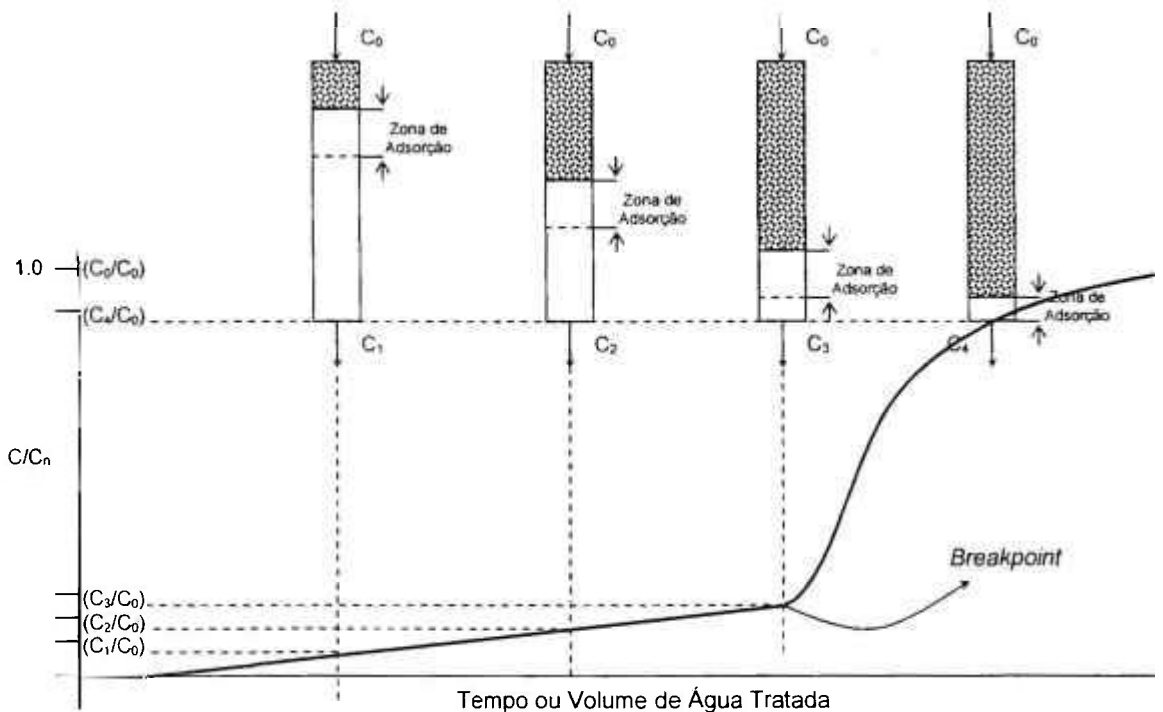


FIGURA 2.4 – Representação esquemática do movimento da zona de adsorção e da curva de *breakthrough* resultante de um processo em leito fixo (modificado de WEBER, 1972).

O soluto ou a impureza é adsorvido mais rapidamente e mais efetivamente nas camadas superiores do adsorvente durante os estágios iniciais da operação. Estas camadas mais altas do adsorvente estão, logicamente, em contato com a solução no seu nível mais elevado de concentração, C_0 .

As pequenas quantidades de soluto que escapam da adsorção são removidas em um estrato localizado mais abaixo no leito, e necessariamente nenhum soluto escapa do adsorvente ($C = 0$). Inicialmente, a zona de adsorção é

concentrada próxima ao topo da coluna. À medida que a solução vai sendo percolada, as camadas mais altas vão ficando praticamente saturadas do soluto e, portanto menos eficazes para posteriores adsorções. Assim, a zona de adsorção primária move-se para baixo pela coluna para regiões onde o adsorvente encontra-se "limpo". O movimento ondulatório desta zona, acompanhado pelo movimento da linha de frente da concentração C_0 , ocorre a uma velocidade geralmente mais lenta que a velocidade linear da água na coluna.

Conforme a zona de adsorção vai se movendo para baixo, mais e mais soluto tende a escapar no efluente, como mostra esquematicamente a FIG. 2.4 A representação gráfica de C / C_0 com tempo (para taxas de vazão constantes), ou volume de água tratada, é chamada de curva de *breakthrough*, a qual descreve o aumento da razão entre as concentrações de efluente e influente com o movimento da zona de adsorção pela coluna.

Nesta curva, o *breakpoint* representa o ponto da operação em que, para aplicações práticas, a coluna está em equilíbrio com a solução influente e somente uma pequena remoção adicional do soluto irá ocorrer. Nesse ponto é geralmente recomendável que se reative ou se substitua o adsorvente.

O método escolhido para a operação de um leito fixo depende das muitas formas S assumidas pela curva de *breakthrough*. Para a maioria dos processos de adsorção no tratamento de águas e águas residuárias, a curva de *breakthrough* apresenta um formato do tipo S , porém com vários níveis de inclinação e posições de *breakpoint*.

Vários fatores podem afetar o formato da curva de *breakthrough*, incluindo a concentração do soluto, pH, o mecanismo limitante do processo de adsorção, a natureza das condições de equilíbrio, o tamanho da partícula do adsorvente, a vazão do efluente, o comprimento da coluna, entre outros.

Se o comprimento total do leito for menor que o comprimento da zona de adsorção primária requerido para a remoção efetiva do soluto, a concentração do soluto no efluente da coluna irá subir rapidamente assim que este for descarregado do adsorvente.

A FIG. 2.5 apresenta uma curva de *breakthrough* idealizada expressa em termos de C / C_0 e volume de água tratada V_e , a qual atravessa uma unidade de seção transversal de área do adsorvente.

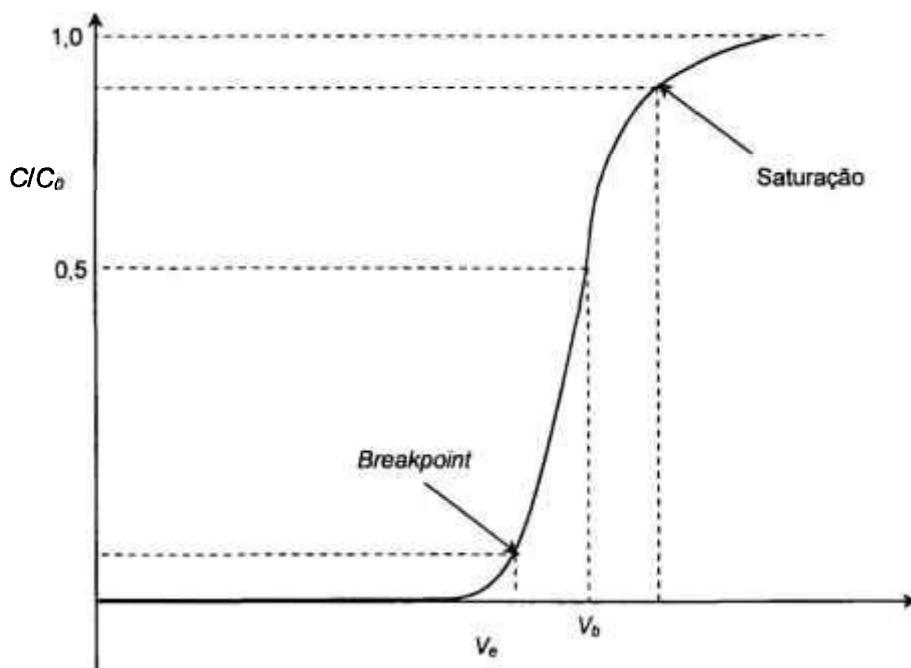


FIGURA 2.5 – Curva de *breakthrough* idealizada (modificado de WEBER, 1972).

A curva de *breakthrough* idealizada assume que a remoção do soluto da solução é completa nos estágios iniciais da operação. Na prática, não é incomum que ocorra um pequeno “vazamento” do soluto mesmo no início da operação. O *breakpoint* é escolhido arbitrariamente a um valor baixo de C / C_0 . Na concentração do efluente próxima de C_0 , também arbitrariamente selecionada, o adsorvente é considerado saturado.

Um artifício comumente utilizado para se determinar a capacidade do adsorvente em coluna (x_b) a partir da curva de *breakthrough*, baseia-se na utilização

do volume de *breakthrough* (V_b), o qual corresponde ao volume de solução efluente correspondente a C / C_0 igual a 0,5 (SRIVASTAVA *et al.*, 1989):

$$x_h = \frac{V_b C_0}{\rho_c V_{ads}} \quad (2.28)$$

Onde ρ_c representa a massa específica do adsorvente em coluna, e V_{ads} o respectivo volume ocupado pelo adsorvente empacotado na coluna em operação.

A coluna saturada pode, muitas vezes, ser regenerada por meio da eluição do adsorbato pela ação de uma solução (eluyente). Assim como ocorre na curva de *breakthrough*, nesse caso obtém-se uma curva de eluição, cujo formato típico é apresentado na FIG. 2.6.

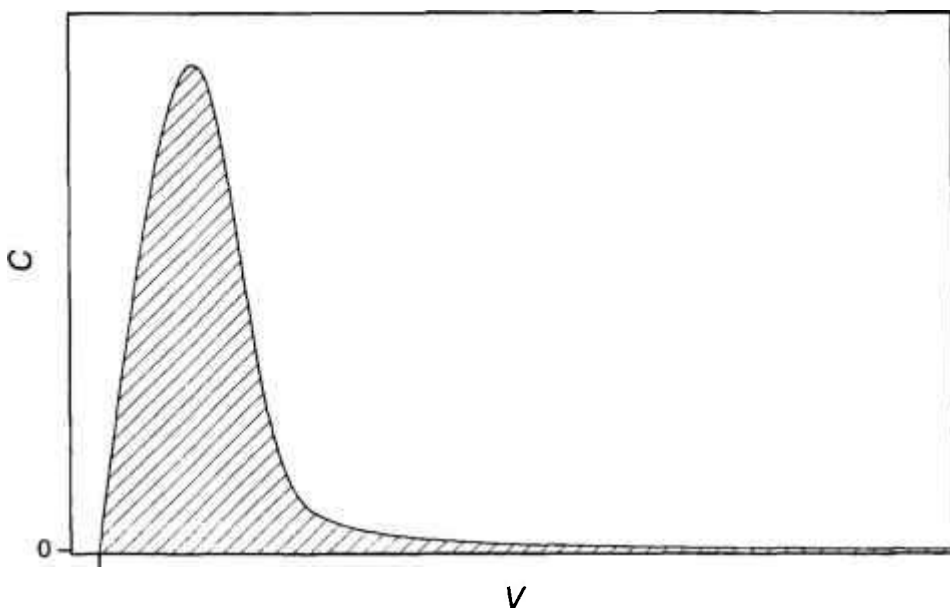


FIGURA 2.6 - Curva de eluição.

A quantidade de adsorbato eluída da coluna (m_{ads}) é determinada pela área hachurada na FIG. 2.6, e pode ser calculada pela equação:

$$m_{ads} = \int C dV \quad (2.29)$$

A partir deste valor, determina-se a porcentagem de recuperação do adsorbato na coluna, podendo-se avaliar a capacidade de regeneração do adsorvente.

No caso da turfa, considerando que a adsorção dos metais ocorre mediante a troca com íons H^+ dos grupos funcionais das substâncias húmicas (item 2.3.2), verifica-se que a utilização de soluções ácidas concentradas resulta na eluição eficiente dos metais retidos na coluna e na conseqüente regeneração do material.

Nesse caso, podem ser utilizadas soluções de ácido clorídrico na concentração aproximada de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, não só para eluição dos metais em coluna, mas também para o tratamento do material antes do uso, para a remoção de substâncias indesejáveis que se encontrem previamente adsorvidas (GOSSET *et al.*, 1986, PETRONI, 1999).

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Visando alcançar os objetivos propostos apresentados no Capítulo 1, os estudos experimentais foram divididos nas seguintes etapas:

- Descrição das turfas utilizadas
- Caracterização física e química
- Experimentos de adsorção

Neste capítulo serão descritos os equipamentos, materiais de laboratório, reagentes e soluções utilizadas. Em seguida serão apresentadas as metodologias empregadas na realização dos experimentos.

3.1 EQUIPAMENTOS E MATERIAIS DE LABORATÓRIO

- Espectrômetro de absorção atômica *Perkin Elmer* modelo *AAAnalyst 800*
- Espectrômetro de absorção atômica *Varian* modelo *Spectra AA 20 Plus*
- Espectrômetro de emissão óptica com plasma de argônio *SpectroFlame M120 E*
- Detector de Ge hiper-puro *Canberra* com resolução de 1,9keV no pico de 1.332keV do ^{60}Co , placa *S-100 MCA* com 8192 canais e eletrônica associada
- Programa de computador *Genie 2000 NAA Processing Procedure* desenvolvido pela *Canberra*
- Picnômetro Multivolume *Micrometrics* modelo *1305*

- Forno de microondas *Provecto Analítica* modelo *DGT-100 plus*, com tubos de digestão de *hostaflon* e sistema de refluxo para evaporação de ácido fluorídrico
- Colorímetro *Hach* modelo *DR/890*
- Agitador horizontal *Ética* modelo *430*
- Agitador mecânico *Nova Técnica* com haste de vidro
- Agitador horizontal montado no IPEN
- Centrífuga
- Sistema de purificação de água *Barnstead EASY pure RF*
- Destilador de água
- pHmetro *Digimed* modelo *DM21*
- Condutivímetro *Orion* modelo *150*
- Reator *Merck Termoreaktor TR30*
- Sistema de filtração *Millipore*
- Bomba de vácuo
- Conjunto de peneiras para análise granulométrica
- Vibrador para conjunto de peneiras
- Mufla
- Estufa
- Balanças analítica e semi-analítica
- Micropipetas automáticas
- Cronômetro
- Termômetro
- Tubos de polietileno de 50mL com tampa
- Frascos de vidro de 10mL e 50mL com tampa

- Almofariz e pistilo
- Vidraria e material básico de laboratório: béqueres, erlenmeyers, balões volumétricos, pipetas, provetas, buretas, colunas de vidro, kitassato, funil de *büchner*, funis analíticos, cadinhos de porcelana, cadinhos de platina, vidros de relógio, pinças, espátulas, suporte, garras, pissetes, mangueiras de borracha, papel indicador de pH, papel de filtro, etc.
- Equipamentos de proteção individual: óculos, máscara e luvas.

3.2 REAGENTES

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

- Ácido clorídrico (HCl)
- Ácido nítrico (HNO₃)
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄)
- Ácido fluorídrico (HF)
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Sulfato de cádmio (3CdSO₄.8H₂O)
- Nitrato de cobre (Cu(NO₃)₂.3H₂O)
- Cloreto de níquel (NiCl₂) (padrão aquoso *Titrisol* 1,000g Ni)
- Dicromato de potássio (K₂Cr₂O₇)
- Cloreto de potássio (KCl)
- Cloreto de cálcio (CaCl₂)
- Carbonato de sódio anidro (Na₂CO₃)
- Sulfato ferroso amoniacal (Fe(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O)
- Difenilamina (C₁₂H₁₁N)

- Cloreto de bário ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), sal dissódico ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Sulfato de magnésio ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Trietanolamina ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3$)
- Violeta de pirocatecol ($\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{S}$)
- Água deionizada ultrapura, condutividade $< 1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$
- Água destilada

3.3 SOLUÇÕES

- Soluções de ácido clorídrico $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solução de hidróxido de sódio $0,1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solução de cloreto de cálcio $0,01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Solução tampão pH 4,01
- Solução tampão pH 7,00
- Soluções dos metais Al, Fe, K, Mn, Zn, Cr, Cu, Cd, Ni, Hg e Pb, preparadas por meio da diluição de soluções padrão $1.000\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ dos metais em meio nítrico (MERCK), nas concentrações adequadas para a construção das curvas de calibração utilizadas nas análises por espectrometria de absorção atômica e espectrometria de emissão óptica.
- Soluções dos metais Cd, Cu e Ni, preparadas em diferentes concentrações partindo-se dos sais sulfato de cádmio, nitrato de cobre e do padrão aquoso de cloreto de níquel (MERCK) respectivamente, para realização dos experimentos de adsorção, conforme descrito nos procedimentos para cada experimento.

Carbono Orgânico (EMBRAPA, 1997)

- Solução de dicromato de potássio $0,167\text{mol.L}^{-1}$
- Solução de sulfato ferroso amoniacal $0,5\text{mol.L}^{-1}$: dissolver 196,07g do sal $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 800mL de água destilada. Adicionar 20mL de ácido sulfúrico concentrado e completar o volume a 1,0L com água destilada em balão volumétrico. Padronizar essa solução com solução de dicromato de potássio cada vez que for usá-la.
- Solução de difenilamina 1,0%

Capacidade de Troca Catiônica (HESSE, 1971)

- Solução de trietanolamina: Diluir 90mL de solução de trietanolamina concentrada para 1,0L de água destilada e ajustar o pH em 8,1 com solução de ácido clorídrico $2,0\text{mol.L}^{-1}$. Completar o volume a 2,0L com água destilada em balão volumétrico. Preservar a solução da presença de gás carbônico.
- Solução de cloreto de bário $1,0\text{mol.L}^{-1}$
- Solução tampão de cloreto de bário: Misturar volumes iguais das soluções de trietanolamina e cloreto de bário.
- Solução de EDTA $0,010\text{mol.L}^{-1}$
- Solução de sulfato de magnésio $0,025\text{mol.L}^{-1}$
- Solução indicadora de violeta de pirocatecol 0,1 %

3.4 DESCRIÇÃO DAS TURFAS UTILIZADAS

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

Com uma área total de 2.000ha, dos quais 700ha encontram-se em operação, a turfeira apresenta uma espessura média de 2,0m, totalizando uma reserva de 14 milhões de metros cúbicos de material aproveitável economicamente. A idade da turfeira é estimada, segundo pesquisa feita pela própria empresa, em aproximadamente 10.000 anos. De acordo com informações fornecidas, estas áreas estão regulamentadas para produção junto ao DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral - e aos órgãos ambientais competentes através de alvarás, portarias, decretos, EIA - Estudo de Impacto Ambiental, RIMA - Relatório de Impacto Ambiental - e licenças operacionais. Na FIG. 3.1 são apresentadas fotos da área da turfeira em operação.



FIGURA 3.1 – Fotos da área da turfeira em operação (fotos aéreas disponíveis em FLORESTAL S.A., 2004).

Do ano de 1986 a 1996, a produção de turfa pela empresa, na época sob a denominação de COMINAS Mineradora Conventos S.A., foi quase que integralmente destinada ao uso energético, tendo uma pequena parte da sua produção destinada ao uso agrícola. Nessa época, a aplicação da turfa como combustível dava-se principalmente na gaseificação em leito fixo e leito fluidizado em fornos para materiais cerâmicos. Alguns dados de caracterização da turfa combustível são apresentados na TAB. 3.1.

TABELA 3.1 – Propriedades da turfa utilizada como combustível.

| | |
|---------------------------------------|-------------------------------|
| Poder calorífico superior (base seca) | 5.200kcal.kg ⁻¹ |
| Carbono fixo | 25 ± 5% |
| Materiais Voláteis | 65 ± 5% |
| Cinzas | 6 ± 2% |
| Enxofre | 0,35 ± 0,15% |
| Umidade final | 25 ± 5% |
| Massa específica aparente | 0,35 ± 0,05g.cm ⁻³ |

Fonte: COMINAS MINERADORA CONVENTOS S.A. (1992).

Com o passar dos anos, essa exploração deixou de ser economicamente vantajosa, fazendo com que, a partir do ano de 1996, toda a produção fosse destinada à fabricação de adubo orgânico, organo-mineral e substratos.

Com a dificuldade de competir no mercado nacional de adubos e fertilizantes para o setor agrícola, a empresa FLORESTAL S.A. vem atualmente investindo na comercialização dos seus produtos para aplicações em produção e manutenção de gramados e plantas ornamentais. Segundo a empresa, os fertilizantes fabricados a partir da *Turfa Fértil*, como é comercialmente denominada sua matéria-prima, apresentam uma série de vantagens para essa aplicação, dentre elas: é um produto ecologicamente correto, constituído de matéria orgânica de alta

qualidade; não apresenta odor indesejável; reduz as perdas de nutrientes no solo; mantém o teor de umidade do solo por períodos prolongados e é menos agressivo às plantas.

A metodologia de lavra da turfa empregada atualmente pela empresa consiste da drenagem do lençol a profundidade desejada, na qual a água removida é transferida para um reservatório e bombeada para o rio Sangrador (rio localizado às margens da turfeira). Em seguida, a turfa é seca a céu aberto até que atinja a umidade de 45% para que possa então ser coletada. A coleta é feita por extração superficial do material com o auxílio de maquinário apropriado. A turfa coletada é armazenada em pilhas nas imediações da própria turfeira e coberta com lonas impermeáveis, ficando à disposição para transporte e produção dos fertilizantes. Nessas condições, a turfa é vendida atualmente ao preço de R\$28,00 o metro cúbico, desconsideradas as despesas com o frete do material.

A empresa FLORESTAL S.A. propõe uma classificação para os três tipos de turfa encontrados na turfeira:

- **TURFA DECOMPOSTA (D):** turfa com menor teor de fibras, em estágio de decomposição mais avançado e de coloração marrom escura a preta.
- **TURFA FIBROSA (F):** turfa com um teor de fibras acentuado, de formação mais recente e coloração amarronzada;
- **TURFA FIBROSA EXTRA (FE):** semelhante à turfa fibrosa, porém com teor de fibras mais acentuado ainda (FIG. 3.2).

As condições de coleta e envio das turfás foram definidas junto aos técnicos da empresa responsáveis pela turfeira. As coletas foram realizadas a uma profundidade de até 10cm e umidade de aproximadamente 45%.

Nessas condições, amostras de aproximadamente 10kg de cada tipo de turfa *in natura* foram enviadas pela empresa em sacos plásticos devidamente lacrados e etiquetados.



FIGURA 3.2 – Turfa Fibrosa Extra (FE).

3.5 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DAS TURFAS

A caracterização física e química constitui etapa fundamental para o estudo de qualquer material. Neste trabalho, foram caracterizados os três tipos de turfa representativos da turfeira (D, F e FE), com o intuito de identificá-los e compará-los, visando a escolha do tipo de turfa com características mais favoráveis para aplicação como material adsorvente de metais.

As turfás foram caracterizadas com relação aos parâmetros: umidade, pH, cinzas, matéria orgânica, carbono orgânico, teor de sílica, capacidade de troca catiônica e teor de metais.

As amostras das turfás D, F e FE *in natura* enviadas ao laboratório foram previamente preparadas para a utilização nos experimentos de caracterização. O procedimento de preparação consistiu na secagem das amostras ao ar em bandejas de polietileno até peso constante; homogeneização em pilhas alongadas; separação

dá quantidade a ser utilizada nos experimentos (aproximadamente 2,0kg); separação manual de raízes, folhas, pequenos galhos e porções pouco decompostas e peneiramento em peneira de abertura 2,00mm.

A seguir são descritos os procedimentos empregados nos experimentos de caracterização realizados.

3.5.1 UMIDADE

A umidade de uma amostra pode ser definida pela a quantidade de água evaporada da amostra por secagem a 100°C até peso constante, expressa em porcentagem relativamente à sua massa total.

Neste trabalho, a umidade dos três tipos de turfa *in natura* foi determinada por secagem das amostras (1,0g) em estufa a $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$. Os resultados foram expressos em porcentagem relativamente à massa das amostras secas ao ar, referentes às médias das determinações realizadas em duplicata.

3.5.2 DETERMINAÇÃO DO pH

A determinação do pH de solos é feita com determinada massa de solo suspensa em água destilada, solução de cloreto de potássio $1,0\text{mol.L}^{-1}$ ou em solução de cloreto de cálcio $0,01\text{mol.L}^{-1}$. O método mais utilizado é o da suspensão da amostra em solução de cloreto de cálcio $0,01\text{mol.L}^{-1}$. A solução de cloreto de potássio é geralmente indicada para solos ricos em calcário (SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL, 1998).

Neste trabalho, o pH dos três tipos de turfa *in natura* foi determinado em água destilada e em solução de cloreto de cálcio $0,01\text{mol.L}^{-1}$, utilizando para a medida o método de potenciometria com eletrodo de vidro. Foram utilizados 10cm^3 de amostra em 25mL de solução em frascos de polietileno com tampa e as medidas foram realizadas após agitação por 30 minutos (EMBRAPA, 1997). Os resultados foram expressos referentes às médias das determinações realizadas em duplicata.

3.5.3 CINZAS

Os experimentos realizados para a determinação da porcentagem de cinzas das turfas *in natura* foram baseados no procedimento indicado para determinação de cinzas em amostras de carvão mineral, de acordo com a norma NBR 8289 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1983).

O procedimento consistiu na queima das amostras (1,0g) em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos e, em seguida, na mufla a $800 \pm 25^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Os resultados foram expressos referentes às médias das determinações em duplicata, em porcentagem de cinzas relativamente à massa das amostras na base seca.

3.5.4 MATÉRIA ORGÂNICA

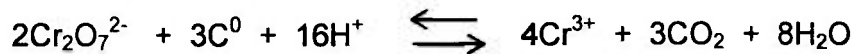
A determinação da porcentagem de matéria orgânica nas turfas *in natura* foi realizada baseada em metodologia comumente empregada na avaliação de turfas em turfeiras comerciais.

O procedimento consistiu na queima das amostras (1,0g) em cadinho de porcelana em chama oxidante por 30 minutos, e em seguida em mufla a $550 \pm 25^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. Os resultados foram calculados pela diferença entre massas antes e após a queima, expressos referentes às médias das determinações em duplicata, em porcentagem de matéria orgânica relativamente à massa das amostras na base seca.

3.5.5 CARBONO ORGÂNICO

A determinação da porcentagem de carbono orgânico total dos três tipos de turfa *in natura* foi realizada pelo método de avaliação da extensão da redução de um agente oxidante forte na oxidação da matéria orgânica da turfa (EMBRAPA, 1997).

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



A determinação da porcentagem de carbono orgânico (C) é feita pela titulação do excesso de dicromato com solução de sulfato ferroso amoniacal.

É importante ressaltar que, no caso das turfas estudadas, assim como para outros tipos de turfas, por se tratar de um tipo de solo com elevado teor de matéria orgânica, verificou-se a necessidade de reduzir a massa de amostra utilizada nos experimentos (0,1g) em relação à indicada pelo método (1,0g), fazendo-se as devidas alterações nos cálculos do método. Os resultados obtidos representam as médias das determinações realizadas em duplicata, em porcentagem de carbono orgânico relativamente à massa das amostras na base seca.

3.5.6 TEOR DE SÍLICA

A determinação do teor de sílica (SiO_2) nas turfas *in natura* foi realizada baseada em metodologia empregada para amostras de minérios (FURMAN, 1966). O método baseia-se na oxidação dos silicatos presentes na amostra e quantificação gravimétrica por diferença após volatilização com ácido fluorídrico e ácido sulfúrico.

Partindo das cinzas das turfas (obtidas conforme descrito no item 3.5.3), o procedimento consistiu na fusão das amostras com carbonato de sódio em mufla a $1.000^0 \pm 25^0\text{C}$, solubilização com solução de ácido clorídrico, filtração, calcinação do papel de filtro contendo o resíduo e fluorização do resíduo calcinado com ácido fluorídrico concentrado e ácido sulfúrico concentrado.

Os teores de sílica nas amostras foram determinados pela diferença entre as massas dos resíduos calcinados e as massas dos resíduos fluorizados. Os resultados foram expressos referentes às médias das determinações realizadas em duplicata, em porcentagem de sílica relativamente às massas das amostras utilizadas no item 3.5.3.

3.5.7 CAPACIDADE DE TROCA CATIONICA

O método utilizado para determinação da capacidade de troca catiônica (CTC) baseia-se na saturação da amostra com uma solução contendo um cátion adequado para efetuar a troca (HESSE, 1971). Em seguida a solução é filtrada e a amostra é lavada por várias vezes com água destilada. O cátion fixado à turfa é deslocado por outro de natureza conhecida, e a seguir dosado quimicamente.

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

Foram determinadas as CTC dos três tipos de turfa *in natura*. O procedimento adotado consistiu em saturar as amostras com o cátion Ba^{2+} e em seguida realizar a troca com o Mg^{2+} , de forma a se quantificar esse processo através da titulação do excesso de Mg^{2+} com solução de EDTA em presença de uma solução indicadora de violeta de pirocatecol. Os resultados foram expressos em centímol de cátions por quilograma de turfa ($cmol.kg^{-1}$), referentes às médias das determinações realizadas em duplicata.

3.5.8 TEOR DE METAIS

Foram determinados os teores dos metais Al, Fe, K, Mn, Zn, Cr, Cu, Cd, Ni, Hg e Pb presentes nos três tipos de turfa *in natura*. O procedimento adotado consistiu na solubilização total das amostras em forno microondas e determinação das concentrações dos metais por espectrometria de emissão óptica com plasma de

argônio induzido (ICP-OES). Os experimentos foram realizados em duplicata com acompanhamento de amostras em branco.

Foram utilizados 150mg de cada amostra na granulometria inferior a 0,074mm, nos tubos de digestão, em contato com 5mL de ácido nítrico, 5mL de ácido sulfúrico e 3mL de ácido fluorídrico. Na TAB. 3.2 é apresentada a programação das potências aplicadas no forno em função do tempo.

TABELA 3.2 – Programação do forno microondas.

| Tempo (min) | Potência (W) |
|-------------|--------------|
| 5 | 400 |
| 4 | 890 |
| 1 | 0 |
| 3 | 800 |
| 3 | 0 |

Após solubilização total das amostras foi feita a eliminação do ácido fluorídrico pela adição de 3mL de ácido clorídrico, em banho-maria à 85°C, com sistema de refluxo adaptado aos tubos de digestão.

As amostras solubilizadas e isentas de ácido fluorídrico foram diluídas para 50mL com água deionizada ultrapura e analisadas com relação às suas concentrações dos metais.

Para o desenvolvimento do método de análise foram escolhidos os comprimentos de onda e as faixas de concentrações apresentadas na TAB. 3.3, e construídas as curvas de calibração para cada metal partindo-se de padrões mistos. Os resultados obtidos resultaram da média de três determinações para cada elemento. Os teores de metais nas turfas foram expressos em mg do metal por kg de turfa referentes às médias obtidas das análises das amostras em duplicata.

TABELA 3.3 – Comprimentos de onda (λ) e faixas lineares de concentrações utilizando-se a técnica de ICP-OES.

| Elemento | λ (nm) | Faixa de Concentração (mg.L ⁻¹) |
|----------|-------------------|--|
| Al | 396,152 | 0,5 a 50 |
| K | 766,491 | 0,1 a 10 |
| Mn | 257,610 | 0,01 a 1,0 |
| Fe | 261,187 | 0,5 a 50 |
| Cu | 324,754 | 0,01 a 1,0 |
| Zn | 213,856 | 0,01 a 1,0 |
| Cr | 267,716 | 0,01 a 1,0 |
| Ni | 341,476 | 0,01 a 1,0 |
| Cd | 178,290 | 0,01 a 1,0 |
| Hg | 184,950 | 0,01 a 1,0 |
| Pb | 168,220 | 0,01 a 1,0 |

3.5.9 TRATAMENTO QUÍMICO E CARACTERIZAÇÃO DA TURFA FE

Tendo como base a argumentação exposta para os resultados obtidos da caracterização das turfas D, F e FE *in natura* (a ser apresentada posteriormente no Capítulo 4), fez-se necessário a realização de experimentos específicos de tratamento químico e caracterização da turfa FE.

3.5.9.1 TRATAMENTO QUÍMICO DA TURFA FE

Na sua forma natural, a turfa pode ser utilizada na remoção de poluentes obtendo-se bons resultados. Entretanto, a eficiência de remoção pode ser influenciada pela aplicação de tratamentos às amostras (COUILLARD, 1994).

Tomando como base a literatura (GOSSET *et al.*, 1986, PETRONI, 1999), a turfa FE foi submetida a um tratamento químico com solução de ácido clorídrico para a homogeneização das amostras e remoção de íons de metais previamente adsorvidos à sua superfície (PETRONI, 1999). Além disso, o tratamento incluiu a

separação granulométrica das amostras na faixa entre 0,125mm e 2,00mm, visando a aplicação eficiente do material nos experimentos de adsorção em leito fixo.

Partindo da amostra *in natura*, preparada de acordo com o procedimento descrito no item 3.5, o tratamento químico das turfas consistiu na separação granulométrica em peneira para descarte da fração menor que 0,125mm; lavagem a vácuo com água destilada em kitassato para retirada forçada do ar contido nas amostras; separação da fração sedimentada e descarte do material em suspensão; secagem em estufa a $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas; acidificação da amostra com solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$ (na proporção de 10mL da solução ácida por grama de amostra), sob agitação por 2 horas; lavagem da amostra acidificada em funil de *büchner* com água destilada até o filtrado atingir pH 5,0 e secagem em estufa à $100 \pm 5^\circ\text{C}$ por 24 horas (PETRONI, 1999).

Para utilização nos experimentos de adsorção em leito fixo (item 3.6.3), a turfa FE tratada foi previamente umedecida a vácuo com água destilada para facilitar o empacotamento das amostras nas colunas.

3.5.9.2 CARACTERIZAÇÃO DA TURFA FE TRATADA

Além da determinação de alguns parâmetros como: massa específica, massa específica aparente, massa específica em coluna e análise granulométrica, a caracterização da turfa FE tratada incluiu ainda a determinação do teor de metais lixiviados em função do tratamento químico aplicado.

A seguir são apresentados os procedimentos empregados na caracterização da turfa FE tratada.

3.5.9.2.1 MASSA ESPECÍFICA

A massa específica (ρ) da turfa FE tratada foi determinada pela técnica de picnometria de gás hélio. O método consiste na determinação do volume de amostra

($V_{amostra}$) pela medida da variação da pressão do gás no sistema registrada pelo equipamento (picnômetro), causada pela presença da amostra no porta-amostras.

Durante a realização do experimento, a presença de umidade e de gases adsorvidos à superfície da amostra resulta em erros na determinação. Por esse motivo a amostra foi seca em estufa a $100 \pm 5^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, e os gases adsorvidos foram removidos pela alteração repetida da pressão do gás hélio no interior do porta-amostras. Dessa forma, a umidade é completamente eliminada e os gases adsorvidos removidos rapidamente por arraste.

Ao final do ensaio, a amostra foi pesada ($m_{amostra}$), e a sua massa específica foi calculada pela relação $m_{amostra} / V_{amostra}$. O resultado foi expresso em g de turfa na base seca por cm^3 referente à média de duas determinações.

3.5.9.2.2 MASSA ESPECÍFICA APARENTE

A massa específica aparente (ρ_a) da turfa foi determinada pelo método da proveta de acordo com procedimento empregado para determinação de massa específica aparente de amostras de solo (EMBRAPA, 1997).

Foi utilizada uma proveta de 500mL e o resultado foi obtido pela relação entre a massa de turfa compactada na proveta após 30 movimentos de queda, e o volume ocupado pela amostra registrado no traço de aferimento da proveta. O resultado foi expresso em g de turfa na base seca por cm^3 referente à média de duas determinações.

3.5.9.2.3 MASSA ESPECÍFICA EM COLUNA

A massa específica da turfa em coluna (ρ_c) foi determinada pela medida da massa de turfa FE tratada, previamente umedecida a vácuo com água destilada, empacotada em coluna de vidro de 1,0cm de diâmetro interno (ϕ_{int}) até o volume de 10mL. O empacotamento da turfa na coluna foi feito lentamente com a coluna repleta

de água destilada a fim de evitar a entrada de bolhas de ar. O resultado foi expresso em g de turfa na base seca por cm^3 , referente à média de duas determinações.

3.5.9.2.4 ANÁLISE GRANULOMÉTRICA

A análise granulométrica da turfa FE foi realizada a fim de se verificar a influência da separação da fração menor 0,125mm aplicada no tratamento sobre as características do material para utilização como meio filtrante. Para isso, a amostra de turfa FE tratada foi utilizada nos experimentos na faixa granulométrica utilizada no tratamento (entre 0,125 e 2,00mm), e na granulometria menor que 2,00mm, sem a separação da fração menor que 0,125mm.

O experimento foi realizado com aproximadamente 50g de amostra em peneiras granulométricas de aberturas 1,00; 0,500; 0,250; 0,125 e 0,074mm sob agitação em vibrador por 15 minutos. Decorrido o tempo do experimento, as massas retidas em cada uma das peneiras foram pesadas e, valendo-se dos resultados obtidos, foram construídas as curvas granulométricas correspondentes.

As curvas foram obtidas pela representação gráfica da porcentagem em massa de amostra que passa nas peneiras em função da abertura das peneiras da série granulométrica utilizada. O tamanho de partícula (d_{60}) é definido no eixo das abscissas pelo ponto da curva correspondente a 60% da porcentagem que passa e o tamanho efetivo (d_{10}) da mesma forma pelo ponto corresponde a 10%. O coeficiente de desuniformidade (d_{60} / d_{10}) é calculado pela relação entre d_{60} e d_{10} (PROSAB, 1999).

Tendo como base estes parâmetros, é possível se fazer uma avaliação do material com relação às suas características hidrodinâmicas na aplicação como meio filtrante em processos de filtração lenta (PROSAB, 1999).

3.5.9.2.5 TEOR DE METAIS LIXIVIADOS NO TRATAMENTO ÁCIDO

O teor de metais lixiviados da turfa FE foi determinado com o intuito de se avaliar a remoção dos metais previamente adsorvidos à turfa em decorrência da aplicação do tratamento químico. A avaliação foi conduzida por meio da determinação das porcentagens de metais extraídos da turfa (previamente lavada com água destilada), pela lixívia com solução de ácido clorídrico. Para isso, o teor de metais totais da turfa FE lavada com água destilada foi determinado de acordo com procedimento descrito no item 3.5.8.

Os experimentos foram realizados com amostras da turfa FE *in natura* (2,0g), previamente lavadas com água destilada, em contato com 40mL de solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$ em tubos de polietileno com tampa, sob agitação (150rpm) por 2 horas. Decorrido o tempo de agitação, os tubos foram centrifugados por 15 minutos. As soluções sobrenadantes foram filtradas em papel de filtração $0,45\mu\text{m}$, e analisadas por ICP-OES com relação às suas concentrações dos metais detectados no experimento de determinação do teor de metais (item 3.5.8). Os resultados foram expressos em mg de metal por kg de turfa. Os experimentos foram realizados em duplicata com acompanhamento de amostras em branco.

3.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

O estudo da adsorção dos íons dos metais em solução aquosa pela turfa foi realizado por meio de experimentos em batelada com a turfa FE tratada em contato com soluções individuais dos metais Cd, Cu e Ni. Os parâmetros pH e temperatura foram controlados de acordo com a necessidade conforme descrito nos procedimentos para cada caso. A elaboração dos experimentos e a interpretação dos resultados obtidos foram conduzidas por intermédio da abordagem cinética e de equilíbrio do processo.

O processo de adsorção em leito fixo foi avaliado mediante experimentos em colunas de turfa FE tratada com soluções aquosas de Ni e com solução preparada partindo-se de um efluente de indústria de galvanoplastia.

A determinação das concentrações de Cd e Ni nas soluções submetidas ao contato com a turfa foi feita por espectrometria de absorção atômica com chama (AAS). Para realização das análises das soluções produzidas dos experimentos, foram construídas curvas de calibração nas faixas de concentração adequadas de acordo com os limites de detecção dos elementos nos comprimentos de onda 228,8nm e 232,0nm para o Cd e Ni respectivamente. As concentrações dos metais resultaram da média de três determinações realizadas para cada amostra.

O estudo do comportamento do Cu nas soluções submetidas ao contato com a turfa foi feito com auxílio de soluções de traçador radioativo ^{64}Cu ($T_{1/2} = 12,8\text{h}$) (IAEA-TECDOC-564, 1990). Para isso foram preparadas soluções de nitrato de cobre na concentração 1.000mg.L^{-1} , mediante a irradiação do $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ no reator IEA-R1m do IPEN/CNEN-SP em um fluxo de $1 \times 10^{12} \text{ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$ por 6 horas. Aliquotas entre 0,25mL e 0,50mL dessas soluções foram utilizadas para a preparação das soluções submetidas ao contato com a turfa. O cálculo da concentração de Cu nas soluções produzidas dos experimentos foi feito tomando-se por base o número de contagens registradas pelo equipamento em função do tempo de contagem e da atividade das amostras medida pelo detector.

3.6.1 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

Os estudos cinéticos foram conduzidos mediante a avaliação experimental da variação da concentração dos íons dos metais adsorvidos à superfície da turfa com o tempo. Para isso, foram realizados experimentos em batelada nos quais alíquotas das soluções submetidas ao contato com a turfa foram coletadas em intervalos de tempo estabelecidos e analisadas com relação às suas concentrações do metal em estudo.

3.6.1.1 CÁDMIO E NÍQUEL

Para os experimentos realizados com os metais Cd e Ni, foram utilizadas soluções individuais de 500mL de sulfato de cádmio e cloreto de níquel em pH inicial 4,5, em contato com 2,0g de turfa, sob agitação constante em agitador mecânico por 180 minutos (FIG. 3.3).



FIGURA 3.3 – Experimentos cinéticos em batelada.

Alíquotas entre 0,5mL e 1,0mL foram coletadas em intervalos de tempo estabelecidos, as quais foram diluídas a 10mL com solução de ácido nítrico 1,0% em água deionizada ultrapura, filtradas e analisadas com relação à concentração do respectivo metal em estudo. A influência da concentração inicial dos metais em solução sobre cinética de adsorção foi estudada por meio de experimentos realizados nas concentrações iniciais (C_0) de Cd e Ni de $7,0\text{mg.L}^{-1}$ a $128,4\text{mg.L}^{-1}$ e $8,9\text{mg.L}^{-1}$ a $131,3\text{mg.L}^{-1}$ respectivamente.

3.6.1.2 COBRE

Para os experimentos cinéticos realizados com o Cu, foram utilizadas soluções individuais de 40mL de nitrato de cobre em pH inicial 4,5, em contato com 0,16g de turfa em tubos de polietileno, com tampa, sob agitação constante em agitador horizontal por 180 minutos. As soluções utilizadas nos experimentos foram preparadas com o auxílio de soluções concentradas de nitrato de cobre além da solução do traçador radioativo. Decorrido os tempos estabelecidos de agitação para cada amostra, as soluções dos tubos foram filtradas e analisadas com relação às suas atividades. A influência da concentração inicial do metal sobre a cinética de adsorção foi estudada por meio de experimentos realizados nas concentrações iniciais (C_0) de Cu de $7,2\text{mg.L}^{-1}$ a $128,0\text{mg.L}^{-1}$.

3.6.2 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Os estudos de equilíbrio foram conduzidos mediante a interpretação analítica das isotermas de adsorção dos metais. O procedimento experimental adotado para a construção dessas isotermas foi semelhante ao procedimento utilizado no estudo cinético, no qual foram analisadas as concentrações do metal em estudo nas soluções submetidas ao contato com a turfa decorrido o tempo de equilíbrio.

Os experimentos de equilíbrio de adsorção dos íons dos metais Cd, Cu e Ni foram realizados com a turfa em contato com soluções individuais dos metais em diferentes concentrações iniciais, variando de $19,0\text{mg.L}^{-1}$ a $247,5\text{mg.L}^{-1}$ para o Cd, de $8,1\text{mg.L}^{-1}$ a $157,6\text{mg.L}^{-1}$ para o Cu e de $5,4\text{mg.L}^{-1}$ a $172,1\text{mg.L}^{-1}$ para o Ni. Foram utilizados tubos de polietileno, com tampa, com 40mL das soluções dos metais em pH inicial 4,5 em contato com 0,16g de turfa a $20 \pm 2^\circ\text{C}$, sob agitação em agitador horizontal por 12 horas para que fosse assegurada a condição de equilíbrio. Decorrido o tempo de agitação, as soluções foram filtradas e analisadas com relação à concentração do metal em estudo.

3.6.3 ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE Ni EM TURFA EM LEITO FIXO

A avaliação do processo de adsorção em leito fixo foi realizada por intermédio de experimentos em colunas de turfa para construção das curvas de *breakthrough* e eluição. Além destes, foram realizados experimentos com uma solução de um efluente de indústria de galvanoplastia, nos quais foram determinados, além do teor de Ni, outros parâmetros de interesse na avaliação da qualidade do tratamento desta solução.

Foi utilizada uma coluna de vidro de 1,0cm de diâmetro interno (ϕ_{int}) e 24cm de altura (h), empacotada com 10mL da turfa FE tratada (2,43g de turfa na base seca, ver TAB. 4.4), acoplada a um reservatório das soluções carga (FIG. 3.4). A vazão adotada para todos os experimentos foi de $0,785\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

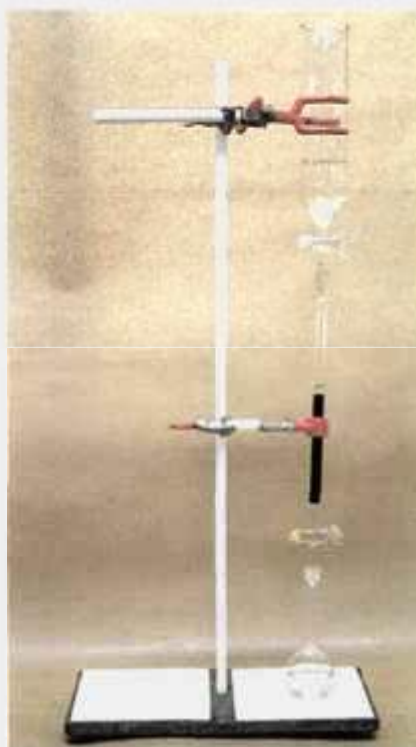


FIGURA 3.4 – Experimentos em coluna.

3.6.3.1 CURVA DE *BREAKTHROUGH*

Baseado em resultados obtidos nos experimentos em batelada e em testes prévios verificou-se que, para a construção da curva de *breakthrough*, a melhor condição foi obtida percolando-se 1.100mL de solução aquosa 100mg.L^{-1} de Ni em pH 4,5. Alíquotas de 50mL foram coletadas do efluente da coluna e analisadas com relação às suas concentrações de Ni. A curva de *breakthrough* foi obtida pela representação gráfica dos valores de concentração de Ni no efluente da coluna em mg.L^{-1} , em função do volume de solução percolada em mL.

3.6.3.2 CURVA DE ELUIÇÃO

A curva de eluição do Ni adsorvido à coluna foi obtida pela percolação de 300mL de solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$. Alíquotas de 10mL e 25mL foram coletadas do efluente da coluna e analisadas com relação às suas concentrações de Ni. Assim como na curva de *breakthrough*, a curva de eluição foi construída por meio da representação gráfica dos valores de concentração de Ni no efluente da coluna em mg.L^{-1} , em função do volume de solução percolada em mL.

3.6.3.3 EXPERIMENTOS EM CICLOS DE ADSORÇÃO E ELUIÇÃO

Com o objetivo de se obterem indicações empíricas sobre a estabilidade do poder adsorptivo da turfa e sobre sua capacidade de recuperação, foram realizados experimentos em coluna, em ciclos constituídos da adsorção de Ni em solução aquosa e dessorção do metal pela eluição com solução de ácido clorídrico.

Ao todo foram realizados 10 ciclos, percolando-se pela mesma coluna de turfa, 250mL de soluções de Ni na concentração de 50mg.L^{-1} e 100mL de soluções de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$ para que fosse assegurada a eluição completa do metal. Nos intervalos entre as percolações das soluções de Ni e de ácido clorídrico, a coluna foi devidamente lavada com 100mL de água destilada sob as mesmas condições de vazão ($1,0\text{mL.min}^{-1}$). A avaliação do desempenho da turfa nos

experimentos baseou-se nos resultados obtidos das porcentagens de recuperação do metal ao longo dos ciclos.

3.6.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM SOLUÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

Considerando a importância da aplicação da turfa em processos de tratamento de águas residuárias contendo metais, foram realizados experimentos com soluções preparadas de um efluente industrial. Para isso, foram coletados 20L de um efluente proveniente do tanque da “água de lavagem” de peças metálicas que foram submetidas a um banho de niquelação em uma operação de tratamento de superfície típica de indústria de galvanoplastia.

Como resultado da caracterização desta água de lavagem coletada, a concentração de Ni foi determinada em 5.020mg.L^{-1} . Tendo em vista a necessidade de se adequar este efluente às dimensões laboratoriais dos experimentos (considerando principalmente a massa de turfa utilizada de 0,16g a 2,4g), optou-se por trabalhar com soluções do efluente diluído 100 vezes, na concentração de $50,2\text{mg.L}^{-1}$, para que se pudesse obter resultados passíveis de serem utilizados como parâmetros de avaliação da adsorção do Ni pela turfa. Além disso, de acordo com informações dos operadores do processo na indústria, na prática, antes do descarte, periodicamente é feito o reaproveitamento desta solução de lavagem retornando-a ao banho de niquelação. Ou seja, no momento do descarte, a concentração de Ni é normalmente inferior à da solução de lavagem coletada para este estudo.

É importante ressaltar que, para a utilização da turfa no tratamento efluentes mais concentrados, é indispensável a realização de estudos específicos nesses casos.

Inicialmente, o efluente previamente diluído utilizado nos experimentos foi caracterizado de acordo com alguns parâmetros considerados de interesse, tendo em vista suas características de origem. Além do teor de Ni, foram determinados os parâmetros: pH, condutividade, cor aparente, turbidez, sólidos em suspensão (SS), sólidos totais dissolvidos (STD), teor de sulfato e demanda química de oxigênio

(DQO). Na TAB. 3.4 são apresentados os resultados obtidos da caracterização e as técnicas analíticas empregadas na determinação dos parâmetros selecionados. As determinações dos parâmetros: cor aparente, turbidez, sólidos em suspensão, teor de sulfato e demanda química de oxigênio, foram feitas em duplicata utilizando-se um colorímetro portátil da marca *Hach*, modelo *DR/890*.

TABELA 3.4 – Parâmetros de caracterização do efluente de galvanoplastia diluído.

| Parâmetro | Valor Encontrado | Técnica analítica |
|--|------------------|-------------------|
| Ni (mg.L ⁻¹) | 50,2 ± 0,1 | AAS |
| pH | 6,0 ± 0,1 | potenciometria |
| Condutividade (μS) | 239 ± 2 | condutimetria |
| Cor aparente (mg.L ⁻¹ PtCo) | 32 ± 1 | colorimetria |
| Turbidez (UNT) | 2,0 ± 0,0 | colorimetria |
| SS (mg.L ⁻¹) | 4 ± 0 | fotometria |
| STD (mg.L ⁻¹) | 111 ± 0 | condutimetria |
| Sulfato (mg.L ⁻¹) | 79 ± 1 | colorimetria |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 78 ± 1 | colorimetria |

3.6.4.1 EXPERIMENTO CINÉTICO

O experimento cinético de adsorção do Ni do efluente foi conduzido seguindo procedimento descrito no item 3.6.1.1. Nesse caso foi utilizada uma única solução do efluente na concentração inicial de 50,2mg.L⁻¹.

3.6.4.2 EXPERIMENTO DE EQUILÍBRIO

A isoterma de adsorção do Ni do efluente foi construída mediante experimento de equilíbrio realizado de acordo com procedimento descrito no item 3.6.2. Neste caso foram utilizadas soluções do efluente nas concentrações iniciais de 5,2mg.L⁻¹ a 185,4mg.L⁻¹.

3.6.4.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO EM LEITO FIXO

O procedimento adotado para os experimentos em leito fixo consistiu na percolação de 500mL do efluente na concentração de $50,2\text{mg.L}^{-1}$ de Ni na coluna de turfa. Aliquotas de 50mL e 100mL foram coletadas do efluente da coluna e analisadas com relação às suas concentrações de Ni. Analogamente ao procedimento utilizado na construção da curva de *breakthrough* (item 3.6.3.1), foi construído o gráfico da variação da concentração de Ni no efluente da coluna em função do volume de solução percolada.

Tomando-se como base a curva obtida no experimento realizado, visando a simulação de um processo de tratamento para a redução de mais de 99% do Ni da solução, foram percolados 250mL do efluente na coluna de turfa e analisados, antes e após a percolação, os parâmetros: teor de Ni, pH, condutividade, cor aparente, turbidez, sólidos em suspensão, sólidos totais dissolvidos, teor de sulfato e demanda química de oxigênio.

Complementando o estudo da simulação do tratamento do efluente, a eluição do Ni da coluna foi realizada percolando-se 100mL de solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$ para determinação da porcentagem de recuperação nessas condições.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos de caracterização física e química das turfas e de adsorção dos metais.

4.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA

4.1.1 TURFAS D (decomposta), F (fibrosa) e FE (fibrosa extra) *IN NATURA*

O conhecimento de algumas características relacionadas às propriedades das turfas estudadas pode contribuir de forma relevante ao entendimento do fenômeno de adsorção dos metais, além de permitir a avaliação comparativa entre os três tipos de turfa em estudo. Na TAB. 4.1 são apresentados os resultados obtidos da caracterização física e química dos três tipos de turfa *in natura*.

Por ser um material altamente poroso, estima-se que *in situ* a turfa pode reter de 400 a 800% de água na sua estrutura (KIEHL, 1985). O elevado teor de matéria orgânica e a grande capacidade de retenção de água justificam a principal aplicação que é feita da turfa atualmente, em diversos países, como insumo agrícola ou adubo de alta qualidade para jardinagem.

Durante o processo de beneficiamento, com a abertura de drenos nas turfeiras, verifica-se que o material perde água com facilidade, ficando, mesmo após essa perda, com 80 a 90% de umidade. A secagem do material é geralmente realizada ao lado da própria turfeira, pela ação da luz solar. Por esse processo, a umidade pode ser reduzida a valores entre 30% a 40%, ou, em condições favoráveis,

atingir 15% (KIEHL, 1985). Este é um aspecto que deve ser levado em consideração, pois se sabe que a turfa, em condições de umidade muito baixa, torna-se praticamente hidrofóbica, com dificuldade de reidratação (D'AVILA *et al.*, 1987). Apesar disso, mesmo que dificultosa e incompleta, a reidratação da turfa pode ser realizada por contato com água sob agitação durante determinado período estabelecido conforme a necessidade.

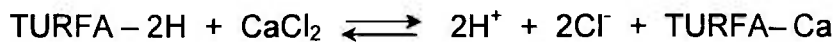
TABELA 4.1 – Caracterização física e química das turfas D, F e FE *in natura*.

| Características físicas e químicas | Tipo de turfa | | |
|---|---------------|-------------|-------------|
| | D | F | FE |
| Umidade (%) | 7,1 ± 0,1 | 6,4 ± 0,1 | 8,4 ± 0,2 |
| pH em H ₂ O destilada | 3,22 ± 0,01 | 2,54 ± 0,01 | 3,89 ± 0,01 |
| pH em CaCl ₂ 0,01mol.L ⁻¹ | 3,00 ± 0,00 | 2,36 ± 0,01 | 3,16 ± 0,01 |
| Cinzas (%) | 27,0 ± 0,8 | 24,8 ± 0,1 | 2,8 ± 0,0 |
| Matéria Orgânica (%) | 73,4 ± 0,0 | 75,2 ± 0,1 | 97,1 ± 0,1 |
| Carbono Orgânico (%) | 28,2 ± 0,6 | 32,2 ± 0,5 | 40,5 ± 0,2 |
| SiO ₂ (%) | 17,6 ± 0,9 | 15,4 ± 0,1 | 0,8 ± 0,0 |
| CTC (cmol _c .kg ⁻¹) | 135,5 ± 5,6 | 146,1 ± 1,8 | 181,9 ± 7,6 |

Neste trabalho, tendo em vista as baixas condições de umidade que são atingidas pela secagem das amostras ao ar (TAB. 4.1), verificou-se que a aplicação de vácuo (até 50mmHg) na lavagem da turfa FE com água no tratamento descrito no item 3.5.10.1, acelerou significativamente a reidratação do material. A eliminação forçada do ar contido nos poros da turfa resultou na ocupação imediata desses poros pela água, aumentando a eficiência de lavagem e facilitando a sedimentação do material no empacotamento em coluna, característica imprescindível quando se deseja utilizá-lo em operações em leito fixo.

Com relação ao pH, normalmente as turfas apresentam pH de aproximadamente 4,0, devido à presença dos ácidos húmico e fúlvico na sua estrutura (VALENTIN *apud* COUILLARD, 1994).

A diminuição verificada nos valores de pH medidos em solução de cloreto de cálcio em relação aos medidos em água destilada (TAB. 4.1), deve-se ao chamado “efeito de sais”. De modo geral, o pH do solo decresce com o aumento da concentração salina. Em um solo ácido como a turfa, a supressão da dupla camada difusa formada por íons H^+ tenderia a diminuir a concentração desses íons em solução e, portanto, elevar o pH. Porém, como as reações de troca são dominantes, resulta um aumento da concentração de H^+ em solução com conseqüente decréscimo do pH do meio. O efeito pode ser representado de forma simplificada por (PURI & ASGHAR, 1938):



Na TAB. 4.2 são apresentados resultados obtidos de pH, matéria orgânica e carbono orgânico obtidos a partir de estudos de caracterização de turfas da Região Sudeste do país (LAMIN *et al.*, 2001; FRANCHI, 2000).

TABELA 4.2 – Caracterização de turfas do Sudeste do país.

| Turfa (origem) | pH | Matéria Orgânica (%) | Carbono Orgânico (%) | Referência |
|----------------------|-------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| Arraial do Cabo (RJ) | 4,5* | 76,4 | 35,1 | LAMIN <i>et al.</i> , 2001 |
| Vale do Paraíba (SP) | 3,0** | 93,4 | 41,8 | FRANCHI, 2000 |

*medido em H_2O destilada

**medido em $CaCl_2$ $0,01\text{mol.L}^{-1}$

Considerando a similaridade existente entre as turfas na TAB. 4.2 e as turfas estudadas neste trabalho (TAB. 4.1) (observada através das porcentagens de matéria orgânica e carbono orgânico), pode-se verificar que, para as turfas D e F,

com composição orgânica semelhante à da turfa de Arraial do Cabo, os resultados de pH medidos em água destilada, de respectivamente 3,22 e 2,54, situaram-se bem abaixo do pH de 4,5 encontrado para esta outra turfa. Já para a turfa FE, a qual assemelha-se à turfa do Vale do Paraíba, o valor de pH 3,16 medido em solução de cloreto de cálcio, encontra-se acima, porém muito próximo do pH 3,0 medido para esta última turfa.

Apesar de ser esperada a semelhança entre as turfas deste estudo e as turfas de Arraial do Cabo, por serem turfas litorâneas, sabe-se que a composição heterogênea das turfas é altamente influenciada pelo clima da região em que são formadas e principalmente pelo tipo de vegetação que as originou.

Resultados referentes à análise química de nove tipos diferentes de turfas, procedentes da cidade de New Jersey (WAKSMAN *apud* KIEHL, 1985), demonstram essa heterogeneidade através de valores de porcentagem de matéria orgânica variando de 30,5% a 95,2% e de carbono orgânico de 16,9% a 52,9%, tendo seus valores médios calculados respectivamente em 77,2% e 42,8%.

Apesar da diferença de origem, os teores de matéria orgânica de 73,4%, 75,2% e 97,1% e carbono orgânico de 28,2%, 32,2% e 40,5%, obtidos respectivamente para as turfas D, F e FE na TAB. 4.1, estão coerentes com essas faixas de valores (com exceção do teor matéria orgânica da turfa FE), e também com os valores obtidos para as turfas brasileiras na TAB. 4.2.

Além do carbono, oxigênio e hidrogênio, outros elementos de natureza mineral são encontrados nas turfas, os quais normalmente são os componentes das cinzas.

Nos carvões de origem vegetal ou animal, as cinzas são constituídas de sais ou óxidos de metais e outros elementos próprios dos materiais de origem (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e outros). Nos linhitos e turfas, além dessas substâncias, podem ser encontrados alumina, silicatos e outros componentes minerais derivados dos processos de estratificação geológica ou de fenômenos metamórficos entre as camadas geológicas e esses materiais (CAIO *et al.*, 1979).

O baixo teor de cinzas obtido para a turfa FE (2,8%) comparativamente às turfas D (27,0%) e F (24,8%) pode ser destacado como um aspecto positivo em relação a essa turfa (FE), uma vez que o interesse do trabalho está voltado para o conteúdo orgânico do material e, conseqüentemente para o baixo teor de minerais e compostos inorgânicos.

Na TAB. 4.1, os teores de sílica observados para as turfas D (17,6%) e F (15,4%), indicam a presença deste material como constituinte majoritário da porção inorgânica dessas amostras, totalizando um percentual de respectivamente 65,2% e 62,2% de suas cinzas. No caso da turfa FE um teor bem inferior de sílica foi observado (0,8%), correspondente a 28,6% das cinzas.

Na maioria dos solos, a capacidade de troca catiônica aumenta com o pH. Em valores baixos de pH, apenas as cargas associadas às argilas e aos colóides orgânicos retêm os íons que podem ser substituídos mediante troca catiônica. Em solos ricos em matéria orgânica como a turfa, apesar da sua acidez, são esperados valores de capacidade de troca catiônica acima de $90\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$ (BRADY, 1989).

Os valores de CTC obtidos para as turfas estudadas (TAB. 4.1) podem ser considerados elevados quando comparados a outros constituintes do solo, como: vermiculita ($75\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$); montmorilonita ($50\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$); illita ($15\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$); caulinita ($4\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$) e óxidos de ferro e alumínio ($2\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$) (BRADY, 1989). Além disso, assim como foi verificado a partir dos resultados obtidos para os teores de matéria orgânica, carbono orgânico e cinzas, o resultado de CTC mais favorável foi verificado para a turfa FE ($181,9\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$), seguida da turfa F ($146,1\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$) e D ($135,5\text{cmol}_c.\text{kg}^{-1}$).

A determinação da concentração de alguns metais nas turfas *in natura* foi feita com o intuito de se realizar uma avaliação com relação a alguns constituintes das amostras, bem como de se verificar ou não a presença de alguns metais pesados que pudessem caracterizar alguma condição de contaminação das amostras. A TAB. 4.3 apresenta os resultados das concentrações de alguns metais totais nas turfas D, F e FE, obtidos por solubilização total das amostras.

TABELA 4.3 – Concentração de metais nas turfas D, F e FE *in natura*.

| Elemento | Concentração (mg.kg ⁻¹) | | |
|----------|-------------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| | D | F | FE |
| Al | 22,6.10 ³ ± 0,3 | 39,6.10 ³ ± 0,6 | 30,2.10 ³ ± 0,5 |
| Fe | 16,1.10 ³ ± 0,3 | 19,3.10 ³ ± 0,3 | 10,8.10 ³ ± 0,2 |
| K | 377,7 ± 5,5 | 426,9 ± 7,2 | 293,4 ± 8,7 |
| Mn | 82,0 ± 0,4 | 92,9 ± 2,3 | 299,2 ± 6,7 |
| Zn | 45,4 ± 1,1 | 69,9 ± 1,9 | 368,2 ± 9,5 |
| Cr | 11,2 ± 1,0 | 21,8 ± 0,3 | 69,7 ± 4,6 |
| Cu | 9,9 ± 1,2 | 15,5 ± 0,5 | 24,2 ± 1,4 |
| Cd | < LD* | < LD* | < LD* |
| Ni | < LD* | < LD* | < LD* |
| Hg | < LD* | < LD* | < LD* |
| Pb | < LD* | < LD* | < LD* |

*Limites de detecção: Cd = 0,1mg.kg⁻¹; Ni = 2,2mg.kg⁻¹; Hg = 0,1mg.kg⁻¹; Pb = 8,3mg.kg⁻¹.

A partir dos resultados da TAB. 4.3, podemos observar a presença dos elementos Al, Fe e K em concentrações mais elevadas para as turfas D e F. No caso da turfa FE, além destes, verificou-se a presença do Mn e do Zn, sendo o Mn em menor concentração. Tais elementos podem ser considerados constituintes comumente encontrados em amostras de solo. O elevado teor de alumínio, por exemplo, pode indicar a presença dos silicatos de alumínio como constituintes da porção mineral da turfa.

Os elementos Cd, Ni, Hg e Pb não foram detectados pela técnica utilizada em nenhum dos três tipos de turfa, o que pode ser interpretado como um aspecto positivo se for considerada a possibilidade de aplicação do material para remoção destes metais.

A avaliação dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização das três turfas, principalmente com relação aos resultados de porcentagem de matéria orgânica e CTC (TAB. 4.1), indica condições favoráveis à utilização da turfa FE nos

ensaios de adsorção. Dessa forma, diante da argumentação exposta, será utilizada somente a turfa FE nos próximos estudos.

4.1.2 TURFA FE

Algumas características da turfa FE foram determinadas visando a obtenção de informações que possam auxiliar no dimensionamento de sistemas de tratamento e na avaliação técnico-econômica de aplicação do material. A TAB. 4.4 apresenta os resultados obtidos nas determinações de massa específica (ρ), massa específica aparente (ρ_a), massa específica em coluna (ρ_c).

TABELA 4.4 – Caracterização física da turfa FE tratada.

| Característica | Valor encontrado |
|--------------------------------|------------------|
| ρ (g.cm ⁻³) | 1,410 ± 0,005 |
| ρ_a (g.cm ⁻³) | 0,352 ± 0,012 |
| ρ_c (g.cm ⁻³) | 0,243 ± 0,007 |

De acordo com KIEHL (1985), a massa específica e a massa específica aparente da turfa podem variar respectivamente de 1,10g.cm⁻³ a 1,56 g.cm⁻³ e de 0,08g.cm⁻³ a 0,90g.cm⁻³, sendo mais altas quanto maior for o seu conteúdo inorgânico.

Na TAB. 4.4, os valores obtidos de massa específica (1,410g.cm⁻³) e massa específica aparente (0,352g.cm⁻³) estão coerentes com essas faixas de valores propostas pela literatura (KIEHL, 1985), caracterizando a turfa como sendo um material “leve” e poroso.

O valor de massa específica aparente (ρ_a) pode ser de grande utilidade no cálculo das despesas com a aquisição e transporte do material. Dessa forma, considerando a turfa com 45% de umidade vendida a R\$28,00 / m³ (item 3.4), tem-

se, para a turfa seca a 100°C, o custo de aproximadamente R\$43,08 / m³, onde a partir de ρ_a (0,352 g.cm⁻³), estima-se o custo do material em R\$0,12 / kg.

A massa específica em coluna obtida para a turfa FE (0,243g.cm⁻³), juntamente com os parâmetros físico-químicos de adsorção dos metais, é de particular interesse no dimensionamento de operações em leito fixo, mais especificamente na determinação da massa de turfa a ser empacotada em um certo volume de coluna para a remoção de determinada massa de metal do efluente a ser tratado.

Visando a utilização da turfa como meio filtrante em operações em leito fixo, os resultados obtidos dos ensaios de análise granulométrica foram analisados de acordo com os parâmetros: tamanho de partícula (d_{60}), tamanho efetivo (d_{10}) e coeficiente de desuniformidade (d_{60}/d_{10}). A FIG. 4.1 apresenta as curvas granulométricas obtidas para as amostras de turfa FE *in natura* (granulometria menor que 2,00mm) e tratada (granulometria entre 0,125 e 2,00mm). A TAB. 4.5 apresenta os parâmetros obtidos graficamente e calculados a partir destas curvas.

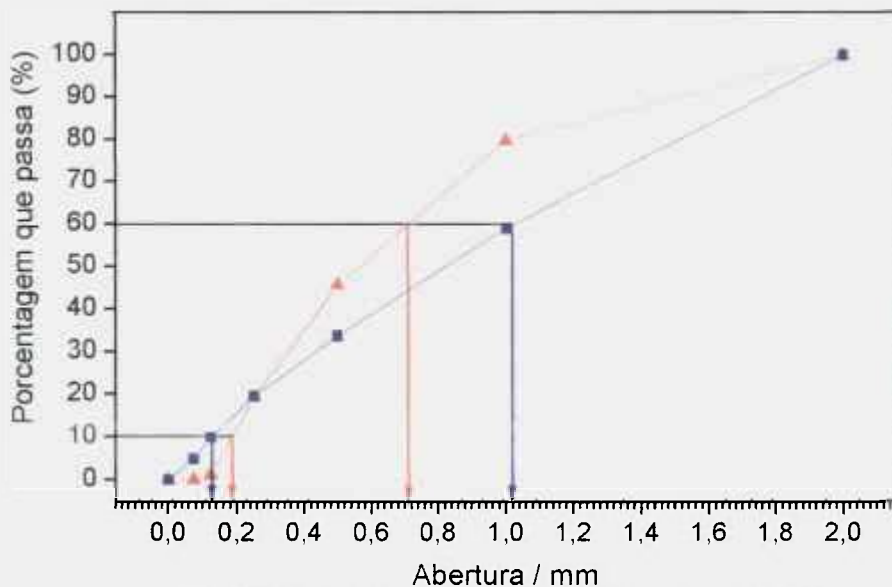


FIGURA 4.1 - Curvas granulométricas da turfa FE.
in natura —▲— tratada —■—

TABELA 4.5 – Parâmetros obtidos das curvas granulométricas.

| TURFA FE | d_{10} (mm) | d_{60} (mm) | d_{60}/d_{10} |
|------------------|---------------|---------------|-----------------|
| <i>in natura</i> | 0,13 | 1,02 | 7,8 |
| tratada | 0,19 | 0,71 | 3,7 |

Desde 1829, quando os filtros de areia foram empregados pela primeira vez no tratamento de água para abastecimento público, ocorreram muitas inovações visando melhorar o desempenho hidrodinâmico destas unidades. Algumas pesquisas foram realizadas com areia de diferentes faixas granulométricas, chegando-se à conclusão sobre o mais eficiente material: tamanho de partícula (d_{60}) compreendido entre 0,08mm e 1,00mm; tamanho efetivo (d_{10}) entre 0,15mm e 0,30mm e coeficiente de desuniformidade (d_{60}/d_{10}) menor que 5,0 (preferivelmente entre 2 e 5) (PROSAB, 1999).

Na TAB. 4.5, de acordo com a classificação proposta para materiais filtrantes eficientes (PROSAB, 1999), pode-se observar que a turfa tratada apresentou condições favoráveis com relação aos seus valores de d_{60} (0,71mm), d_{10} (0,19mm) e d_{60}/d_{10} (3,7). Além disso, foi possível verificar a importância da remoção da fração menor que 0,125mm na etapa de tratamento, uma vez que os valores obtidos de d_{60} (1,02mm), d_{10} (0,13mm) e d_{60}/d_{10} (7,8) para a turfa *in natura*, não caracterizam o material como um eficiente meio filtrante.

Testes preliminares realizados em coluna com a turfa FE *in natura* resultaram na percolação dificultosa das soluções aquosas, chegando muitas vezes ao entupimento das colunas. A partir da utilização da turfa na granulometria entre 0,125mm e 2,00mm, observou-se que a vazão das soluções pelas colunas foi substancialmente facilitada e mantida em níveis estáveis ao longo da realização dos experimentos.

Conforme apresentado no item 3.5.9.1, a turfa FE *in natura* foi submetida a um tratamento químico realizado com o intuito de se remover metais previamente adsorvidos à sua superfície.

A remoção dos metais em função do tratamento aplicado foi avaliada por meio da determinação da concentração de metais na turfa FE após a lavagem desta com água destilada, e pela determinação das concentrações de metais lixiviados pela solução de ácido clorídrico.

A TAB. 4.6 apresenta os resultados obtidos para os teores de metais presentes na turfa *in natura* e lavada, e a concentração dos metais extraídos pela subsequente lixívia com solução ácida.

TABELA 4.6 – Remoção de metais da turfa FE em função do tratamento aplicado.

| Elemento | Teor de metais TURFA FE (mg.kg ⁻¹) | | Extração (%) | Lixívia ácida | | Total Extraído (%) |
|-----------|--|---|--------------|---|--------------|--------------------|
| | <i>in natura</i> | Após lavagem H ₂ O destilada | | Metais extraídos (mg.kg ⁻¹) | Extração (%) | |
| Al | 30,2.10 ³ ± 0,5 | 5,8.10 ³ ± 0,1 | 80,8 | 0,55.10 ³ ± 0,01 | 9,5 | 82,6 |
| Fe | 10,8.10 ³ ± 0,2 | 2,1.10 ³ ± 0,1 | 80,6 | 0,90.10 ³ ± 0,01 | 42,8 | 88,9 |
| K | 293,4 ± 8,7 | 130,6 ± 4,0 | 55,5 | 5,2 ± 0,1 | 4,0 | 57,3 |
| Mn | 299,2 ± 6,7 | 41,1 ± 2,7 | 86,3 | 34,5 ± 1,3 | 83,9 | 97,8 |
| Zn | 368,2 ± 9,5 | 40,1 ± 3,7 | 89,1 | 6,9 ± 0,2 | 17,2 | 91,0 |
| Cr | 69,7 ± 4,6 | <LD | 100,0 | <LD | - | 100,0 |
| Cu | 24,2 ± 1,4 | 7,4 ± 0,3 | 69,4 | 0,6 ± 0,0 | 8,1 | 71,9 |

Analisando os resultados apresentados na TAB. 4.6, pode-se observar que o tratamento reduziu significativamente a concentração dos metais da turfa FE. Foram obtidas porcentagens de extração total acima de 82% para o Al, Fe, Mn, Zn e Cr e superiores a 57% para o K e Cu.

Comparando-se as porcentagens de extração obtidas pela lavagem das amostras com água destilada e pela subsequente lixívia ácida (TAB. 4.6), verificou-se que mais de 80% da extração dos metais Al, Fe, Mn, Zn e Cr foi realizada pela lavagem com água, tendo sido obtida a extração total do Cr nesse caso. Na lixívia ácida, foi observada a maior porcentagem de extração para o Mn (83,9%), seguido do Fe (42,8%), Zn (17,2%), Al (9,5%), Cu (8,1%) e K (4,0%). Tal comportamento

deve-se ao fato de a lixívia ter sido realizada após a lavagem, uma vez que a solubilização dos metais em meio ácido é conhecidamente mais favorecida.

A lixívia ácida constitui uma etapa importante do processo de tratamento. A eliminação da maior quantidade possível de metais da superfície da turfa, além de desejável, pode resultar na regeneração da sua capacidade de adsorção por meio da disponibilização dos seus sítios ativos, conforme será demonstrado posteriormente nos estudos de adsorção.

4.2 ESTUDOS DE ADSORÇÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos estudos cinéticos e de equilíbrio de adsorção dos metais Cd, Cu e Ni pela turfa FE tratada.

4.2.1 ESTUDO CINÉTICO DE ADSORÇÃO

O estudo cinético das reações de remoção de poluentes de efluentes é de fundamental importância para o dimensionamento e a operação de reatores utilizados em processos físico-químicos de tratamento. A partir deste tipo de estudo são obtidas informações importantes, como a ordem da reação e o mecanismo limitante de remoção do poluente no processo (FAUST & ALY, 1987; HO & MCKAY, 1999).

No caso da turfa, a eficiência de remoção dos metais em batelada pode ser avaliada pelo estudo cinético de adsorção dos metais em solução para que se possa dimensionar sistemas apropriados de tratamento.

Neste trabalho, os resultados obtidos nos experimentos cinéticos de adsorção dos íons dos metais Cd, Cu e Ni pela turfa FE foram interpretados de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem apresentado no item 2.3.3.2.

Nas TAB. 4.7 a 4.9 são apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados com o Cd, Cu e Ni em diferentes valores de concentração

inicial (C_0). Nas tabelas, além das concentrações dos metais nas soluções (C), são apresentadas as concentrações, calculadas por diferença, dos metais adsorvidos à turfa (q_t) em função do tempo (t). Na TAB. 4.8 (referente aos experimentos realizados com o Cu), são apresentadas as contagens obtidas das medidas das atividades das amostras, a partir das quais foram calculados os valores de C e q_t .

TABELA 4.7 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Cd pela turfa FE.

| C_0 (mg.L ⁻¹) | 7,0 | | 13,7 | | 35,8 | | 62,3 | | 128,4 | |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| t (min) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) |
| 0 | 7,03 | 0,000 | 13,74 | 0,000 | 35,84 | 0,000 | 62,30 | 0,000 | 128,40 | 0,000 |
| 2,5 | 3,96 | 0,767 | 8,11 | 1,407 | 20,23 | 3,903 | 49,43 | 3,216 | 115,55 | 3,212 |
| 5 | 2,67 | 1,090 | 6,06 | 1,920 | 16,69 | 4,788 | 43,93 | 4,591 | 106,85 | 5,387 |
| 10 | 1,76 | 1,317 | 3,24 | 2,625 | 12,96 | 5,720 | 38,98 | 5,831 | 98,15 | 7,562 |
| 15 | 1,08 | 1,487 | 3,24 | 2,625 | 10,20 | 6,410 | 34,93 | 6,843 | 96,50 | 7,974 |
| 30 | 1,01 | 1,505 | 2,13 | 2,902 | 8,45 | 6,848 | 31,20 | 7,774 | 86,75 | 10,412 |
| 45 | 0,49 | 1,635 | 1,73 | 3,002 | 6,75 | 7,273 | 28,38 | 8,480 | 85,25 | 10,787 |
| 60 | 0,57 | 1,616 | 1,80 | 2,985 | 7,06 | 7,195 | 28,09 | 8,552 | 84,55 | 10,962 |
| 90 | 0,29 | 1,684 | 1,62 | 3,031 | 5,59 | 7,563 | 29,21 | 8,272 | 80,80 | 11,899 |
| 120 | 0,27 | 1,689 | 1,46 | 3,070 | 5,79 | 7,513 | 24,16 | 9,534 | 79,50 | 12,224 |
| 150 | 0,24 | 1,697 | 1,84 | 2,975 | 5,60 | 7,560 | 28,13 | 8,542 | 78,04 | 12,588 |
| 180 | 0,21 | 1,706 | 1,21 | 3,132 | 4,16 | 7,920 | 23,85 | 9,612 | 77,05 | 12,836 |

TABELA 4.8 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Cu pela turfa FE.

| C_0 (mg.L ⁻¹) | 7,2 | | | 13,2 | | | 36,9 | | |
|-----------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|-----------|-------------------------|-----------------------------|
| t (min) | contagens | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | contagens | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | contagens | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) |
| 0 | 975.267 | 7,19 | 0,000 | 75.749 | 13,20 | 0,000 | 175.588 | 36,94 | 0,000 |
| 2,5 | 417.489 | 3,08 | 1,036 | 46.242 | 8,16 | 1,275 | 125.461 | 26,39 | 2,670 |
| 5 | 229.516 | 1,69 | 1,384 | 31.715 | 5,65 | 1,905 | 113.751 | 23,93 | 3,293 |
| 10 | 163.081 | 1,20 | 1,507 | 23.022 | 4,14 | 2,293 | 91.982 | 19,35 | 4,450 |
| 15 | 113.855 | 0,84 | 1,598 | 15.250 | 2,77 | 2,629 | 89.056 | 18,73 | 4,610 |
| 30 | 49.266 | 0,36 | 1,720 | 5.385 | 0,99 | 3,089 | 66.553 | 14,00 | 5,806 |
| 45 | 36.022 | 0,27 | 1,747 | 2.867 | 0,53 | 3,203 | 47.101 | 9,91 | 6,837 |
| 60 | 29.609 | 0,22 | 1,754 | 2.524 | 0,47 | 3,212 | 45.400 | 9,55 | 6,930 |
| 90 | 27.707 | 0,20 | 1,757 | 1.747 | 0,33 | 3,249 | 44.190 | 9,30 | 6,990 |
| 120 | 30.131 | 0,22 | 1,755 | 1.838 | 0,35 | 3,256 | 37.637 | 7,92 | 7,332 |
| 150 | 31.698 | 0,23 | 1,751 | 1.368 | 0,26 | 3,274 | 33.649 | 7,08 | 7,555 |
| 180 | 27.451 | 0,20 | 1,759 | 1.751 | 0,34 | 3,254 | 33.747 | 7,10 | 7,550 |
| C_0 (mg.L ⁻¹) | 62,4 | | | 128,0 | | | | | |
| t (min) | contagens | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | contagens | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.L ⁻¹) | | | |
| 0 | 258.514 | 62,43 | 0,000 | 37.611 | 128,00 | 0,000 | | | |
| 2,5 | 221.889 | 53,59 | 2,222 | 33.234 | 113,10 | 3,772 | | | |
| 5 | 206.147 | 49,78 | 3,158 | 32.072 | 109,15 | 4,742 | | | |
| 10 | 185.525 | 44,80 | 4,415 | 32.084 | 109,19 | 4,756 | | | |
| 15 | 171.632 | 41,45 | 5,260 | 31.131 | 105,95 | 5,578 | | | |
| 30 | 148.335 | 35,82 | 6,603 | 28.358 | 96,51 | 7,956 | | | |
| 45 | 131.957 | 31,87 | 7,650 | 26.812 | 91,25 | 9,246 | | | |
| 60 | 125.178 | 30,23 | 8,050 | 26.126 | 88,91 | 9,856 | | | |
| 90 | 119.280 | 28,81 | 8,448 | 24.643 | 83,87 | 11,102 | | | |
| 120 | 120.284 | 29,05 | 8,284 | 24.604 | 83,73 | 11,140 | | | |
| 150 | 122.050 | 29,48 | 8,244 | 24.361 | 82,91 | 11,358 | | | |
| 180 | 109.454 | 26,43 | 9,019 | 23.975 | 81,59 | 11,694 | | | |

TABELA 4.9 – Resultados obtidos da cinética de adsorção de Ni pela turfa FE.

| C_0 (mg.L ⁻¹) | 8,9 | | 14,9 | | 38,7 | | 68,5 | | 131,3 | |
|-----------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| t (min) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) | C (mg.L ⁻¹) | q_t (mg.g ⁻¹) |
| 0 | 8,95 | 0,000 | 14,93 | 0,000 | 38,75 | 0,000 | 68,47 | 0,000 | 131,27 | 0,000 |
| 2,5 | 4,90 | 1,013 | 11,00 | 0,983 | 29,40 | 2,338 | 56,98 | 2,872 | 112,50 | 4,693 |
| 5 | 3,60 | 1,338 | 9,20 | 1,433 | 27,90 | 2,713 | 52,90 | 3,892 | 108,53 | 5,686 |
| 10 | 3,67 | 1,321 | 8,50 | 1,608 | 26,70 | 3,013 | 51,63 | 4,210 | 107,38 | 5,972 |
| 15 | 2,55 | 1,600 | 6,70 | 2,058 | 24,30 | 3,613 | 49,34 | 4,782 | 107,10 | 6,043 |
| 30 | 1,20 | 1,938 | 5,50 | 2,358 | 23,40 | 3,838 | 48,46 | 5,002 | 104,80 | 6,618 |
| 45 | 1,35 | 1,900 | 5,00 | 2,483 | 22,00 | 4,188 | 45,43 | 5,760 | 104,40 | 6,718 |
| 60 | 1,30 | 1,913 | 4,93 | 2,499 | 21,90 | 4,213 | 44,45 | 6,004 | 104,00 | 6,818 |
| 90 | 1,40 | 1,888 | 3,80 | 2,783 | 19,90 | 4,713 | 44,40 | 6,017 | 102,47 | 7,201 |
| 120 | 0,95 | 2,000 | 3,75 | 2,795 | 20,10 | 4,663 | 44,34 | 6,032 | 101,30 | 7,493 |
| 150 | 0,65 | 2,075 | 4,25 | 2,670 | 20,00 | 4,688 | 43,22 | 6,311 | 99,37 | 7,976 |
| 180 | 0,86 | 2,023 | 3,60 | 2,833 | 18,60 | 5,038 | 43,87 | 6,150 | 98,65 | 8,155 |

Tomando-se como base os resultados obtidos nas TAB. 4.7 a 4.9, foram construídos os gráficos de q_t e t / q_t em função de t . As FIG. 4.2 a 4.4 mostram, respectivamente, as cinéticas de adsorção do Cd, Cu e Ni nos diferentes valores de concentração inicial (C_0) dos metais em solução. Analogamente, as FIG. 4.5 a 4.7 apresentam as cinéticas linearizadas de acordo com a equação (2.15). Os pontos nas figuras representam os dados obtidos experimentalmente e as linhas cheias os valores gerados teoricamente a partir da cinética linearizada. A TAB. 4.10 apresenta os valores das constantes de velocidade (k), velocidade inicial (h), concentração de metal adsorvido no equilíbrio (q_e) e coeficiente de correlação (r^2), calculados a partir dos gráficos gerados.

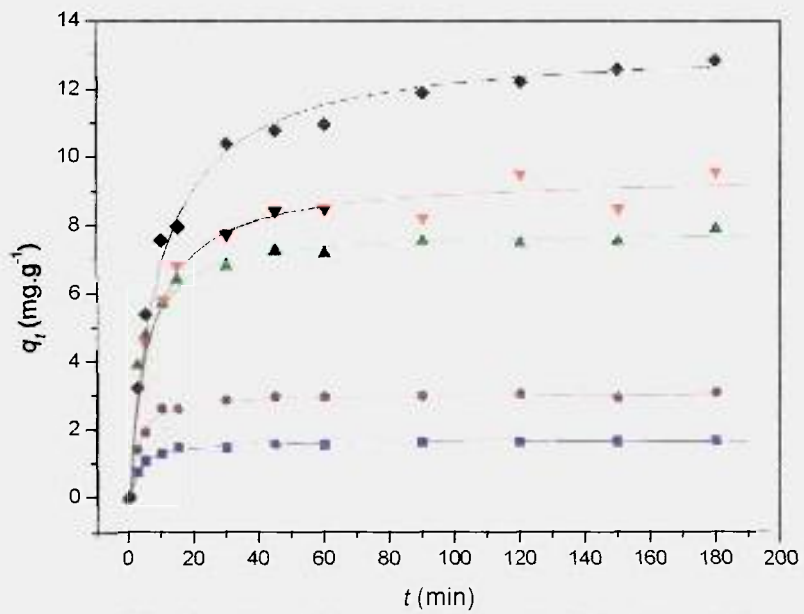


FIGURA 4.2 - Cinética de adsorção do Cd pela turfa FE.
 ■ 7,0mg.L⁻¹ ● 13,7mg.L⁻¹ ▲ 35,8mg.L⁻¹ ▼ 62,3mg.L⁻¹ ◆ 128,4mg.L⁻¹

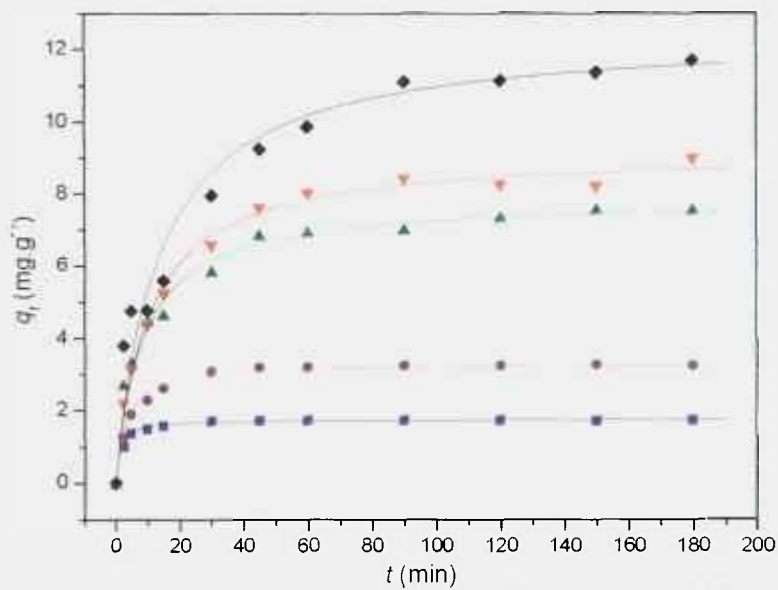


FIGURA 4.3 - Cinética de adsorção do Cu pela turfa FE.
 ■ 7,2mg.L⁻¹ ● 13,2mg.L⁻¹ ▲ 36,9mg.L⁻¹ ▼ 62,4mg.L⁻¹ ◆ 128,0mg.L⁻¹

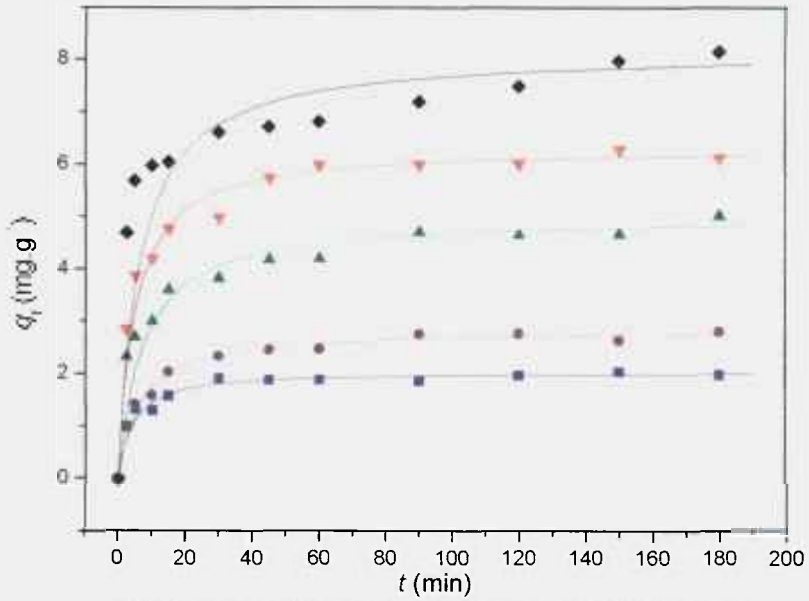


FIGURA 4.4 - Cinética de adsorção do Ni pela turfa FE.

■ 8,9mg.L⁻¹ ● 14,9mg.L⁻¹ ▲ 38,7mg.L⁻¹ ▼ 68,5mg.L⁻¹ ◆ 131,3mg.L⁻¹

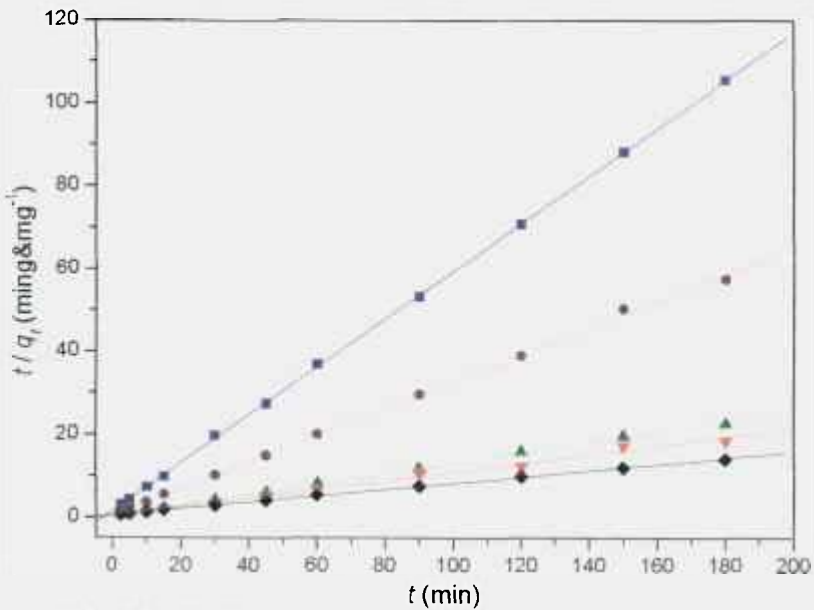


FIGURA 4.5 - Cinética de adsorção linearizada do Cd pela turfa FE.

■ 7,0mg.L⁻¹ ● 13,7mg.L⁻¹ ▲ 35,8mg.L⁻¹ ▼ 62,3mg.L⁻¹ ◆ 128,4mg.L⁻¹

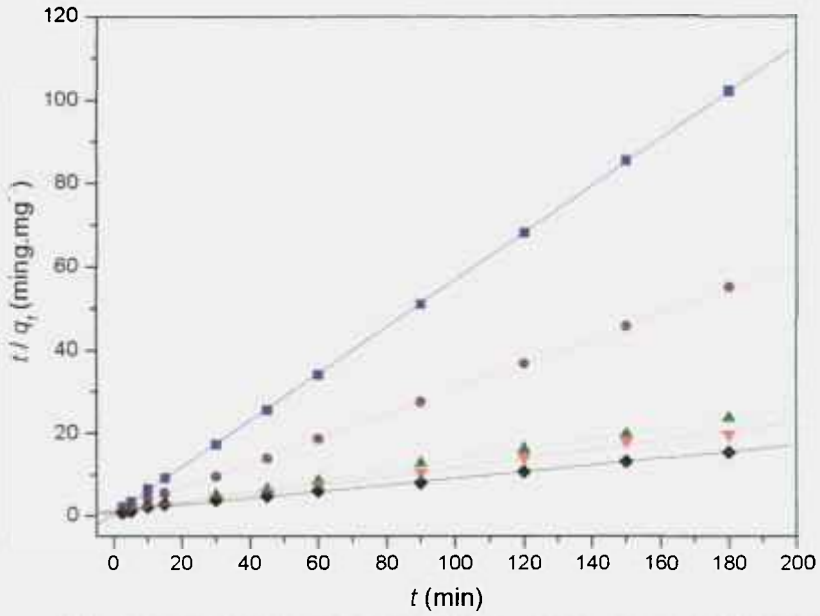


FIGURA 4.6 - Cinética de adsorção linearizada do Cu pela turfa FE.

■ 7,2mg.L⁻¹ ● 13,2mg.L⁻¹ ▲ 36,9mg.L⁻¹ ▼ 62,4mg.L⁻¹ ◆ 128,0mg.L⁻¹

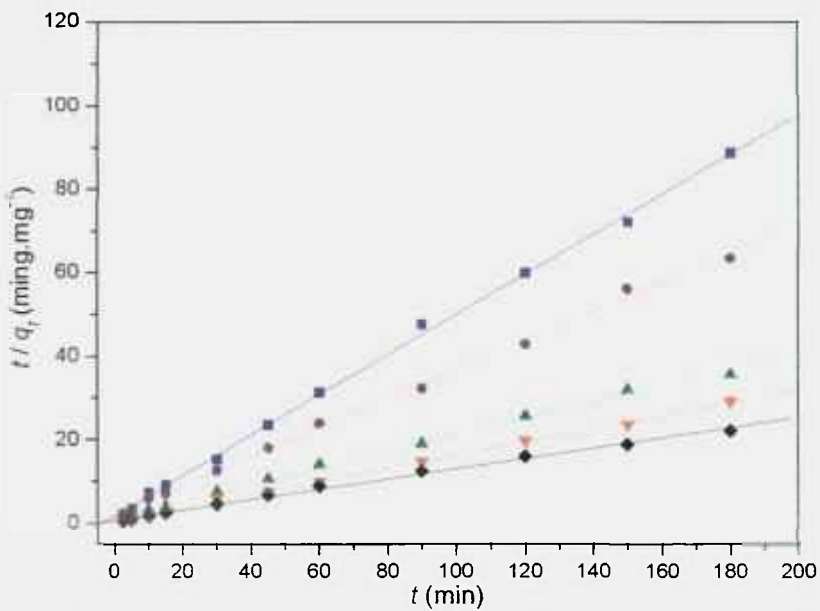


FIGURA 4.7 - Cinética de adsorção linearizada do Ni pela turfa FE.

■ 8,9mg.L⁻¹ ● 14,9mg.L⁻¹ ▲ 38,7mg.L⁻¹ ▼ 68,5mg.L⁻¹ ◆ 131,3mg.L⁻¹

TABELA 4.10 – Parâmetros obtidos da linearização da cinética de adsorção de Cd, Cu e Ni pela turfa FE, de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

| Metal | C_0 (mg.L ⁻¹) | k (g.mg ⁻¹ min ⁻¹) | h (mg.g ⁻¹ min ⁻¹) | q_0 (mg.g ⁻¹) | r^2 |
|-----------|-----------------------------|---|---|-----------------------------|--------|
| Cd | 7,0 | 0,1761 | 0,5302 | 1,7351 | 0,9999 |
| | 13,7 | 0,1210 | 1,1787 | 3,1212 | 0,9991 |
| | 35,8 | 0,0314 | 1,9639 | 7,9033 | 0,9990 |
| | 62,3 | 0,0164 | 1,4842 | 9,5229 | 0,9928 |
| | 128,4 | 0,0082 | 1,4469 | 13,3103 | 0,9991 |
| Cu | 7,2 | 0,4363 | 1,3716 | 1,7731 | 0,9999 |
| | 13,2 | 0,0897 | 1,0009 | 3,3406 | 0,9998 |
| | 36,9 | 0,0156 | 0,9674 | 7,8672 | 0,9989 |
| | 62,4 | 0,0108 | 0,9154 | 9,1903 | 0,9968 |
| | 128,0 | 0,0060 | 0,9336 | 12,4270 | 0,9961 |
| Ni | 8,9 | 0,1172 | 0,5050 | 2,0758 | 0,9987 |
| | 14,9 | 0,0543 | 0,4528 | 2,8867 | 0,9981 |
| | 38,7 | 0,0285 | 0,7216 | 5,0356 | 0,9966 |
| | 68,5 | 0,0338 | 1,3665 | 6,3561 | 0,9991 |
| | 131,3 | 0,0201 | 1,3390 | 8,1533 | 0,9953 |

Nas FIG. 4.2 a 4.4 pode-se observar por meio do aumento dos valores de q_t com o tempo, que os metais foram adsorvidos pela turfa FE no intervalo de tempo estudado. A influência da concentração inicial dos metais sobre a cinética de adsorção pode ser claramente observada a partir das curvas obtidas, onde é possível verificar o aumento dos tempos necessários para se atingir o equilíbrio com o aumento de C_0 . Além disso, na TAB. 4.10, foi observado o decréscimo dos valores das constantes de velocidade (k) com o aumento de C_0 , de 0,1761g.mg⁻¹min⁻¹ a 0,0082 g.mg⁻¹min⁻¹ para o Cd, de 0,4363g.mg⁻¹min⁻¹ a 0,0060g.mg⁻¹min⁻¹ para o Cu e de 0,1172g.mg⁻¹min⁻¹ a 0,0201g.mg⁻¹min⁻¹ para o Ni.

Valores de k entre 0,0964g.mg⁻¹min⁻¹ e 0,0090g.mg⁻¹min⁻¹ para o Cu e entre 0,1750g.mg⁻¹min⁻¹ e 0,0159g.mg⁻¹min⁻¹ para o Ni foram obtidos por meio da cinética de pseudo-segunda ordem de adsorção dos metais em turfas irlandesas, em soluções aquosas nas concentrações iniciais variando de 25mg.L⁻¹ a 200mg.L⁻¹ e 10mg.L⁻¹ a 100mg.L⁻¹ respectivamente (HO *et al.*, 2000).

A influência da variação das concentrações iniciais dos metais sobre os valores das velocidades iniciais (h) (TAB. 4.10) também pode ser observada, porém sem que se pudesse verificar um comportamento típico de aumento ou decréscimo destes valores em função de C_0 .

Com relação às concentrações dos metais adsorvidos à turfa no equilíbrio (q_e), como já era de se esperar, verificou-se o aumento destes valores com o aumento de C_0 (TAB. 4.10). Para as maiores concentrações iniciais estudadas de cada metal ($128,4\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cd, $128,0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Cu e $131,3\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ para o Ni), verificou-se nesses casos, o valor de q_e superior para o Cd ($13,31\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), seguido do Cu ($12,43\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) e do Ni ($8,15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), o que pode fornecer a indicação de que a turfa FE apresenta maior capacidade de adsorção para os metais nesta ordem. No entanto essa informação só pode ser confirmada pelos resultados obtidos dos estudos de equilíbrio, apresentados posteriormente.

Os valores calculados de r^2 maiores que 0,99 indicam a boa correlação dos dados experimentais de acordo com o modelo cinético de pseudo-segunda ordem. Baseado nas hipóteses sobre as quais o modelo foi formulado, pode-se afirmar que o mecanismo limitante do processo global de adsorção dos metais em solução pela turfa é a adsorção química, envolvendo forças de valência através do compartilhamento ou troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato (HO & MCKAY, 2000).

Apesar de a maioria dos estudos da literatura apontarem a equação de pseudo-segunda ordem como uma das mais adequadas para representar a cinética de adsorção de metais bivalentes pela turfa (HO *et al.*, 1996, 2000, 2001; HO & MCKAY, 1999, 2000, 2002), os resultados obtidos nas TAB. 4.7 a TAB. 4.9 foram ajustados de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem (item 2.3.3.1). A fraca correlação dos dados experimentais de acordo com o modelo pode ser verificada por meio dos baixos valores de coeficientes de correlação obtidos na TAB. 4.11. Na FIG. 4.8 é apresentada, em caráter ilustrativo, a cinética de adsorção do Cu pela turfa FE linearizada de acordo com a equação (2.4). Para a construção do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função de t , foram utilizados os valores de q_e da TAB. 4.10.

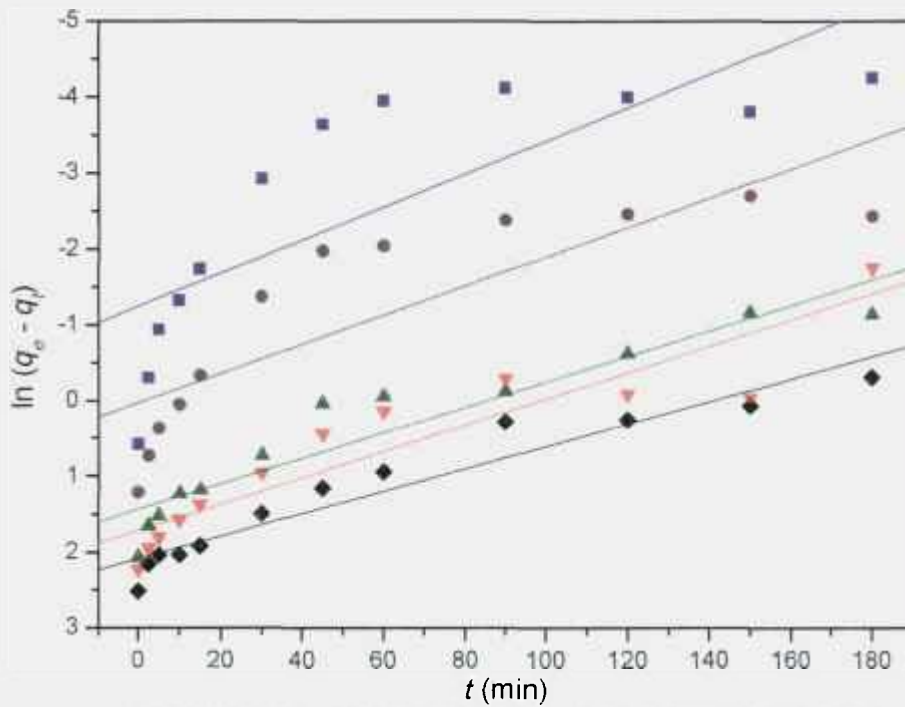


FIGURA 4.8 - Cinética de adsorção do Cu pela turfa FE linearizada segundo a equação de pseudo-primeira ordem.

■ 7,2mg.L⁻¹ ● 13,2mg.L⁻¹ ▲ 36,9mg.L⁻¹ ▼ 62,4mg.L⁻¹ ◆ 128,0mg.L⁻¹

TABELA 4.11 – Coeficientes de correlação obtidos linearização da cinética de adsorção do Cu de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem.

| Metal | C ₀ (mg.L ⁻¹) | r ² |
|-------|--------------------------------------|----------------|
| Cu | 7,2 | 0,6325 |
| | 13,2 | 0,7077 |
| | 36,9 | 0,8962 |
| | 62,4 | 0,8622 |
| | 128,0 | 0,9296 |

Dentre os mecanismos envolvidos na adsorção de um soluto em um sólido a difusão intraparticular pode figurar como limitante do processo nos primeiros

instantes da adsorção. Nesses casos, de acordo com a teoria proposta por WEBER & MORRIS (1963) e utilizada em alguns trabalhos da literatura para testar a difusão intraparticular como mecanismo limitante (WU *et al.*, 2001; HO *et al.*, 1996; MCKAY & POOTS, 1980), verifica-se a proporcionalidade entre as concentrações de adsorbato no adsorvente (q_t) e a raiz quadrada do tempo de agitação ($t^{0.5}$).

Estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas realizados com adsorventes como a madeira (MCKAY & POOTS, 1980) e o *chitosan* (WU *et al.*, 2001), revelaram a difusão intraparticular como limitante no processo de adsorção por intermédio da relação linear obtida entre q_t e $t^{0.5}$.

Já em estudos de adsorção de Ni e Cu de soluções aquosas utilizando turfas irlandesas (HO *et al.*, 1996), tal proporcionalidade não foi verificada, de onde se concluiu que a difusão intraparticular não atuava como único mecanismo no processo.

Neste trabalho, a possibilidade de se ter o mecanismo de transporte por difusão como limitante nos primeiros minutos do processo de adsorção foi avaliada por meio da verificação da relação linear entre os valores de q_t (TAB. 4.7 a 4.9) e $t^{0.5}$, relativos aos 15 minutos iniciais do processo. A TAB. 4.12 apresenta os coeficientes de correlação obtidos da linearização das curvas em função das concentrações iniciais (C_0) dos metais.

Apesar da maioria dos coeficientes de correlação terem sido obtidos superiores a 0,9, os resultados na TAB. 4.12 não podem ser considerados conclusivos a respeito do processo ser controlado pela difusão nos seus estágios iniciais. É certo que a escassez de dados experimentais utilizados para a regressão dificulta a interpretação do ajuste linear, no entanto, conforme verificado por HO *et al.* (1996), considerando a complexidade da superfície da turfa, é esperada a participação de mais de um mecanismo agindo simultaneamente como limitante do processo.

TABELA 4.12 – Coeficientes de correlação obtidos da linearização de q_t em função de $t^{0,5}$.

| Metal | C_0 (mg.L ⁻¹) | r^2 |
|-----------|-----------------------------|--------|
| Cd | 7,0 | 0,9691 |
| | 13,7 | 0,9144 |
| | 35,8 | 0,9947 |
| | 62,3 | 0,9902 |
| | 128,4 | 0,9371 |
| Cu | 7,2 | 0,8744 |
| | 13,2 | 0,9631 |
| | 36,9 | 0,9518 |
| | 62,4 | 0,9987 |
| | 128,0 | 0,8601 |
| Ni | 8,9 | 0,8345 |
| | 14,9 | 0,9510 |
| | 38,7 | 0,9661 |
| | 68,5 | 0,9227 |
| | 131,3 | 0,7804 |

Na realidade, além de fornecer a indicação de que o processo global é governado pela adsorção química, a utilização do modelo de pseudo-segunda ordem deve ser destacada também sob o ponto de vista prático da sua simplicidade e facilidade de aplicação.

Em estudos realizados sobre a cinética de adsorção de metais bivalentes pela turfa, HO *et al.* (2000) desenvolveram um artifício teórico a partir do modelo de pseudo-segunda ordem, onde, mesmo antes do dimensionamento do sistema, é possível se obter o perfil do desempenho do sistema de remoção, partindo da concentração inicial do metal no efluente a ser tratado.

No presente trabalho, esta abordagem foi considerada com o intuito de se desenvolverem equações que possam prever sobre o processo de adsorção dos íons dos metais Cd, Cu e Ni em batelada pela turfa FE. Para isso, foram determinadas equações que relacionam as variáveis k , q_e e h com as concentrações iniciais C_0 . A TAB. 4.13 apresenta as equações obtidas e seus respectivos coeficientes de correlação, onde as constantes A_k , B_k , A_q , B_q , A_h , B_h e D_h são parâmetros empíricos calculados a partir das formas linearizadas das equações 4.1,

4.2, 4.4, 4.5, 4.7 e 4.8. As equações 4.3, 4.6 e 4.9 foram determinadas pela relação existente entre h , k e q_e , definida pela equação (2.14).

TABELA 4.13 – Equações de k , q_e e h em função de C_0 .

| | | |
|----|--|--|
| Cd | $k = e^{\frac{C_0}{Ak+BkC_0}}$ (4.1) | $A_k = -3,5384$ $B_k = -0,1823$ $r^2 = 0,9969$ |
| | $q_e = e^{\frac{Aq+BqC_0}{C_0}}$ (4.2) | $A_q = -21,3895$ $B_q = 2,7232$ $r^2 = 0,9983$ |
| | $h = e^{\frac{AhC_0^2+BhC_0+Dh}{Ak+BkC_0^2}}$ (4.3) | $A_h = 0,0073$ $B_h = -11,4749$ $D_h = 151,3708$ |
| Cu | $k = e^{\frac{Ak+BkC_0}{C_0}}$ (4.4) | $A_k = 41,0125$ $B_k = -5,3847$ $r^2 = 0,9990$ |
| | $q_e = e^{\frac{Aq+BqC_0}{C_0}}$ (4.5) | $A_q = -19,5811$ $B_q = 2,6444$ $r^2 = 0,9987$ |
| | $h = e^{\frac{Ah+BhC_0}{C_0}}$ (4.6) | $A_h = 1,8502$ $B_h = -0,0959$ |
| Ni | $k = e^{\frac{Ak+BkC_0}{C_0}}$ (4.7) | $A_k = 20,4196$ $B_k = -3,9927$ $r^2 = 0,9964$ |
| | $q_e = e^{\frac{C_0}{Aq+BqC_0}}$ (4.8) | $A_q = 8,1807$ $B_q = 0,41512$ $r^2 = 0,9997$ |
| | $h = e^{\frac{AhC_0^2+BhC_0+Dh}{AqC_0+BqC_0^2}}$ (4.9) | $A_h = 0,3425$ $B_h = -24,1870$ $D_h = 167,0472$ |

A substituição das equações da TAB. 4.13 na equação (2.12), permite a determinação de outra equação a partir da qual, dada a concentração inicial dos metais no efluente a ser tratado em batelada, é possível se determinar a concentração do metal adsorvido na turfa em qualquer tempo t . Assim, foram determinadas para o Cd, Cu e Ni as equações (4.10), (4.11) e (4.12) respectivamente:

$$q_t = \frac{t}{e \frac{-0,0073C_0^2 + 11,4749C_0 - 151,3708}{-3,5384C_0 - 0,1823C_0^2} + te \frac{21,3895 - 2,7232C_0}{C_0}} \quad (4.10)$$

$$q_t = \frac{t}{e \frac{-1,8502 + 0,0959C_0}{C_0} + te \frac{19,581 - 2,644C_0}{C_0}} \quad (4.11)$$

$$q_t = \frac{t}{e \frac{-0,3425C_0^2 + 24,1870C_0 - 167,0472}{8,1807C_0 + 0,4151C_0^2} + te \frac{-C_0}{8,1807 + 0,4151C_0}} \quad (4.12)$$

A FIG. 4.9 ilustra graficamente para o Ni, o perfil da variação de q_t com t e com C_0 , obtido aplicando-se a equação (4.12):

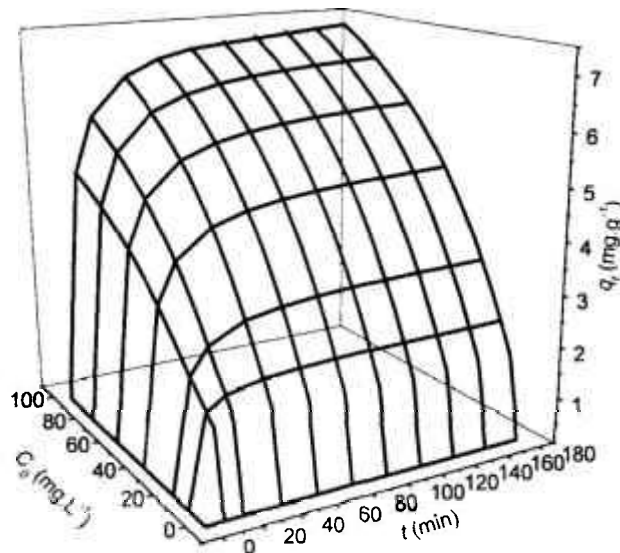


FIGURA 4.9 – Variação de q_t com t e C_0 para a adsorção de Ni pela turfa FE.

4.2.2 ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

O estudo de equilíbrio de adsorção tem por objetivo quantificar o processo em termos de capacidade do adsorvente, energia livre, além de fornecer indicações sobre os fenômenos físico-químicos envolvidos na interação entre o adsorbato e o adsorvente. A quantificação do processo é normalmente feita por meio de isotermas de adsorção, construídas a partir de dados de equilíbrio obtidos experimentalmente.

Na TAB. 4.14 são apresentados os dados de equilíbrio (C_e e q_e) obtidos nos experimentos de adsorção dos metais Cd, Cu e Ni em solução pela turfa FE. A FIG. 4.10 mostra as isotermas de adsorção dos metais obtidas a partir dos dados de equilíbrio.

TABELA 4.14 – Dados de equilíbrio de adsorção dos metais pela turfa FE.

| Cd | | Cu | | Ni | |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| C_e (mg.L ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) | C_e (mg.L ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) | C_e (mg.L ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) |
| 0,00 | 0,000 | 0,00 | 0,000 | 0,00 | 0,000 |
| 0,53 | 4,628 | 0,18 | 2,005 | 0,07 | 1,326 |
| 2,62 | 6,554 | 0,71 | 3,752 | 0,72 | 2,505 |
| 6,16 | 7,979 | 1,76 | 5,375 | 4,39 | 4,256 |
| 17,72 | 9,848 | 3,57 | 6,797 | 19,58 | 5,845 |
| 33,05 | 10,775 | 11,43 | 8,584 | 36,60 | 6,975 |
| 49,90 | 11,322 | 21,26 | 9,871 | 53,65 | 7,804 |
| 81,20 | 13,016 | 40,27 | 10,729 | 75,46 | 8,038 |
| 117,20 | 13,534 | 76,66 | 10,973 | 97,64 | 7,834 |
| 151,20 | 14,553 | 111,39 | 11,627 | 119,18 | 7,845 |
| 192,00 | 13,872 | 145,86 | 11,549 | 140,52 | 7,872 |
| - | - | 195,07 | 11,382 | 176,44 | 7,942 |

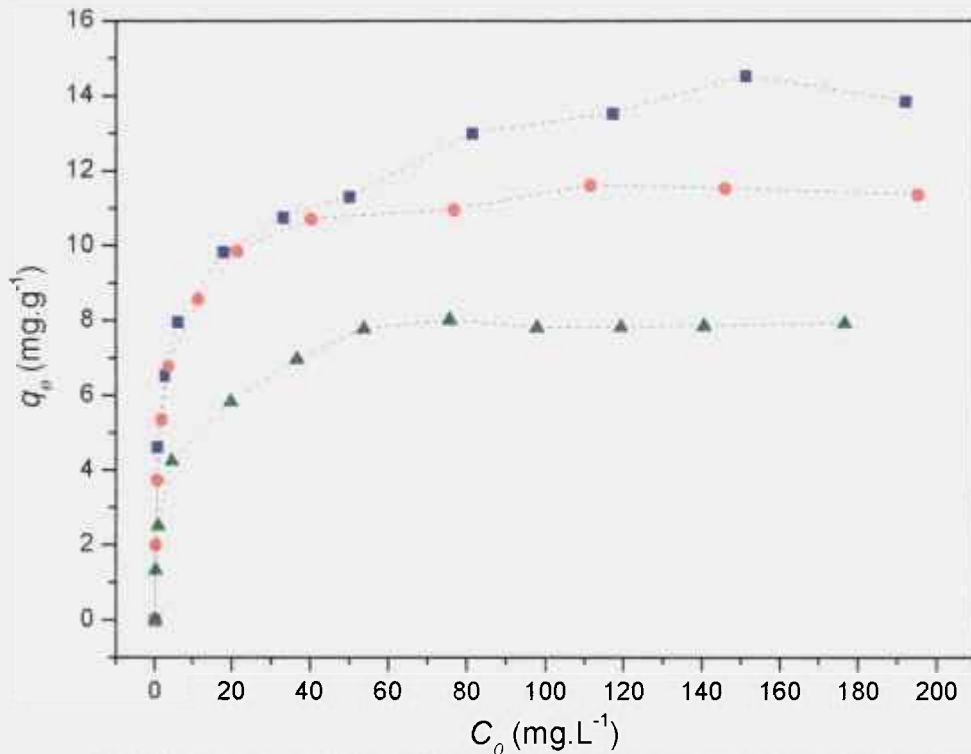


FIGURA 4.10 - Isotermas de adsorção dos metais pela turfa FE.

Cd ■ Cu ● Ni ▲

Como se pode observar pelo formato das isotermas na FIG. 4.10, os metais foram adsorvidos favoravelmente pela turfa FE no intervalo de concentrações estudado.

Assim como indicado nos experimentos cinéticos, a maior capacidade de adsorção da turfa para o Cd pode ser claramente verificada na FIG. 4.10, seguido do Cu e do Ni. Além disso, analisando as isotermas do Cu e Ni em valores de C_o superiores a 60mg.L^{-1} observa-se a existência de um patamar, indicando a saturação da turfa nessas condições, ao passo que para o Cd, a inclinação da curva nessa região e os valores de q_e na TAB. 4.14 fornecem a indicação de que a saturação não foi atingida no experimento realizado com o metal.

Tendo em vista a correlação dos dados de equilíbrio segundo um modelo teórico que represente matematicamente o fenômeno de adsorção dos metais pela turfa FE, os dados experimentais obtidos na TAB. 4.14 foram ajustados tomando-se por base os modelos de Freundlich e Langmuir, apresentados respectivamente nos itens 2.3.4.1 e 2.3.4.2.

Na FIG. 4.11 são mostradas as isotermas de adsorção dos metais ajustadas de acordo com a equação (2.17), correspondente à forma linearizada da isoterma de Freundlich. Na TAB. 4.15 são apresentados os parâmetros a_F e b_F e os respectivos coeficientes de correlação r^2 , calculados com base na linearização dos dados de equilíbrio de adsorção dos metais pela turfa FE.

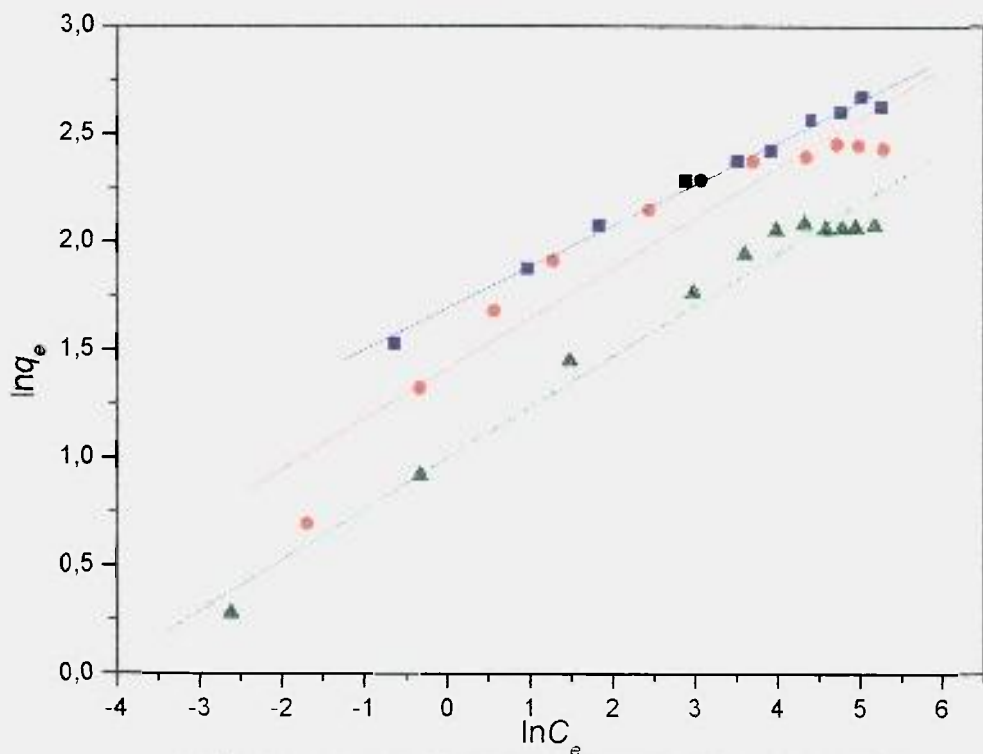


FIGURA 4.11 - Isotermas de Freundlich linearizadas.

Cd ■ Cu * Ni ▲

TABELA 4.15 – Parâmetros obtidos da isoterma de Freundlich.

| Metal | a_F | b_F | r^2 |
|-------|-------|-------|--------|
| Cd | 1,695 | 0,192 | 0,9909 |
| Cu | 1,415 | 0,233 | 0,9095 |
| Ni | 0,999 | 0,236 | 0,9752 |

Analogamente, na FIG. 4.12 e na TAB. 4.16, são apresentados respectivamente, as isotermas de adsorção linearizadas segundo a equação (2.26), correspondente à isoterma de Langmuir, e os parâmetros a_L , K , ΔG_{ads} , x_m e r^2 calculados a partir da linearização.

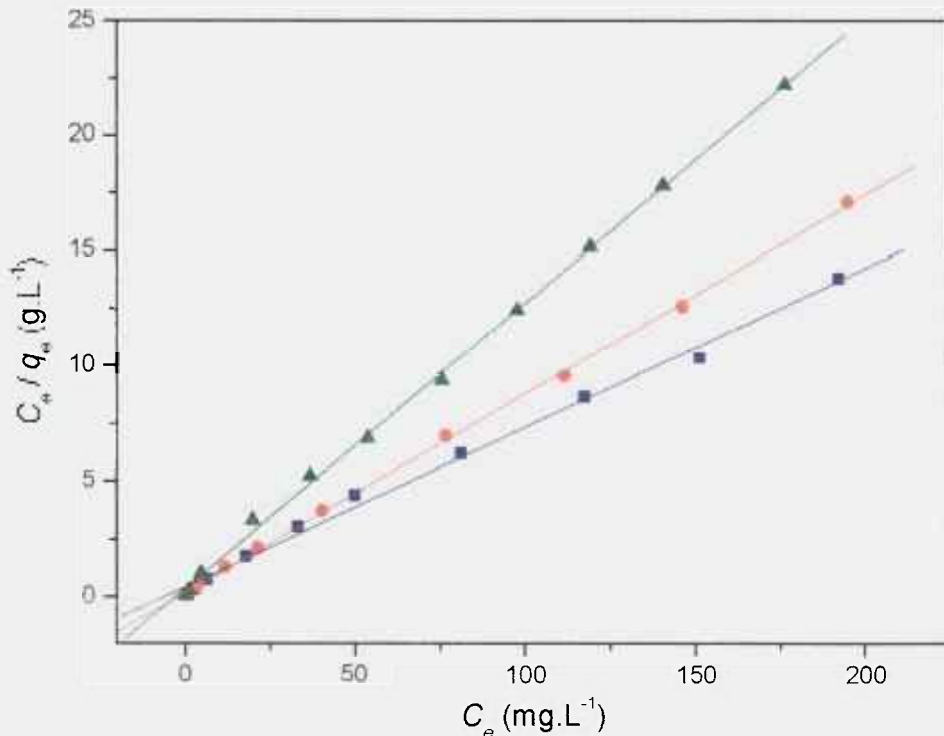


FIGURA 4.12 - Isotermas de Langmuir linearizadas.

Cd ■ Cu ● Ni ▲

TABELA 4.16 – Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir.

| Metal | a_L (L.g ⁻¹) | K (L.mg ⁻¹) | x_m (mg.g ⁻¹) | $-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹) | r^2 |
|-------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--|--------|
| Cd | 2,150 | 0,1486 | 14,47 | 23,69 | 0,9955 |
| Cu | 4,681 | 0,4030 | 11,62 | 24,73 | 0,9995 |
| Ni | 2,544 | 0,3148 | 8,08 | 23,93 | 0,9988 |

Os coeficientes de correlação calculados na TAB. 4.16 são superiores aos da TAB. 4.15 indicando que o fenômeno de adsorção dos metais pela turfa FE foi melhor representado pelo modelo de Langmuir comparado ao de Freundlich.

Apesar de o modelo de Freundlich ser comumente aplicado para representar a adsorção sobre superfícies heterogêneas, a equação do modelo é aplicável somente enquanto se verifica o aumento da concentração do soluto na fase sólida (q_e) com o aumento da sua concentração na fase líquida (C_e) (ALLEN & BROWN, 1995). Evidências experimentais indicam que, à medida que o processo de adsorção evolui, a partir de um determinado valor de C_e verifica-se a formação de um patamar em um valor máximo de q_e , conforme foi verificado nos experimentos realizados com o Cu e o Ni (FIG. 4.10). A partir daí, a equação de Freundlich, pelas suas características próprias, deixa de representar matematicamente o fenômeno (GILES *et al.*, 1974 *apud* ALLEN & BROWN, 1995). Por esse motivo, é comum afirmar-se que o modelo de Freundlich é utilizado para representar a adsorção de solutos em uma faixa estreita de concentrações, normalmente para soluções diluídas.

Sendo assim, a fraca correlação dos dados segundo o modelo Freundlich pode ser observada especialmente para os metais Cu e Ni, por meio dos valores de r^2 calculados respectivamente em 0,9095 e 0,9752 (TAB. 4.15). O melhor ajuste observado para o Cd (0,9909) pode ter sido obtido justamente em virtude da inexistência do patamar de saturação no experimento realizado com este metal (FIG. 4.10).

Conforme já mencionado no item 2.3.4, assim como ocorre para diversos sistemas de adsorção, o modelo de Langmuir é utilizado na maioria dos trabalhos da literatura como a melhor opção de ajuste de dados de equilíbrio de adsorção de metais em turfa.

A boa correlação dos dados experimentais segundo a equação de Langmuir, pode ser verificada pelos valores de r^2 maiores que 0,995 (TAB. 4.16). Na FIG. 4.13, o ajuste pode ser observado pelo gráfico dos dados de equilíbrio (TAB. 4.14) e das isotermas construídas tomando-se como base os valores de a_L e K (TAB. 4.16).

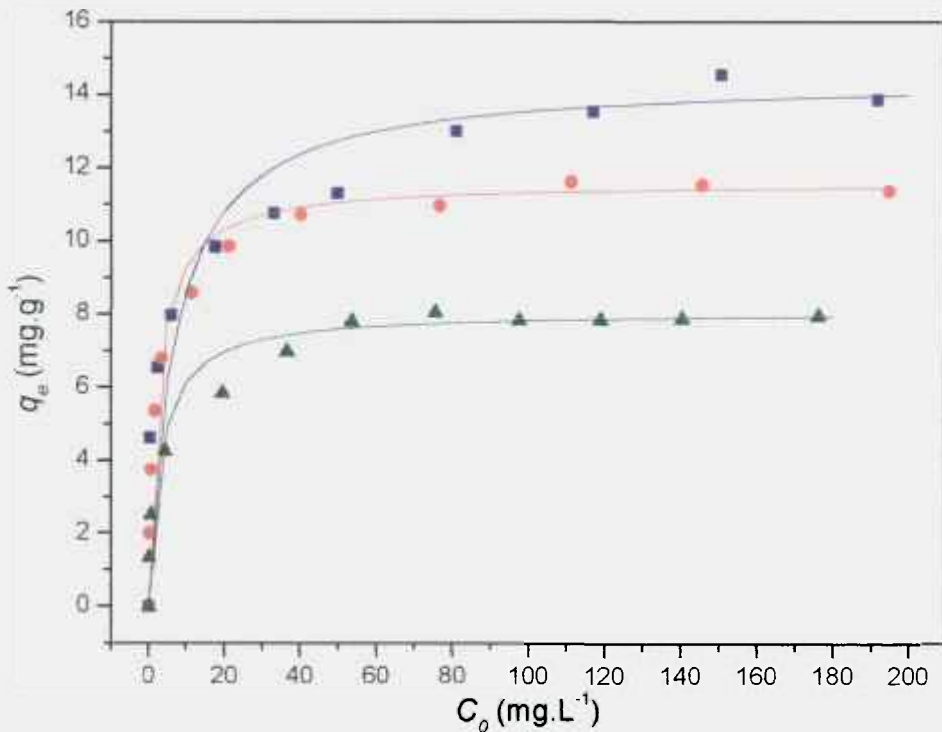


FIGURA 4.13 - Isotermas de Langmuir.

Cd — Cu — Ni —

De acordo com as hipóteses formuladas pelo modelo de Langmuir, o fenômeno de interação entre os metais e a turfa FE pode ser caracterizado pela adsorção química com a formação de monocamada do adsorbato sobre um número definido de sítios na superfície do adsorvente (item 2.3.4.2). Além disso, cada sítio pode acomodar somente uma entidade adsorvida e a energia da entidade adsorvida é a mesma em todos os sítios da superfície e não depende de outras entidades adsorvidas nos sítios vizinhos.

Apesar de as moléculas das substâncias húmicas serem constituídas de uma grande variedade de grupos funcionais em sua estrutura (ver FIG. 2.2), a homogeneidade da energia dos sítios de adsorção sugerida pelo ajuste dos dados de acordo com a equação de Langmuir, pode ser atribuída à ocorrência preferencial da complexação dos íons dos metais em solução pela formação de quelatos com a participação dos grupos carboxílicos e fenólicos, conforme ilustrado na FIG. 2.3 (d).

A capacidade teórica de adsorção da turfa (x_m) é utilizada juntamente com a massa específica do material para se estimar a massa e o volume de turfa a ser empregada no sistema de remoção em batelada ou em coluna, dada a concentração e o volume de efluente a ser tratado.

Na TAB. 4.17 são apresentados valores de x_m obtidos em outros experimentos de equilíbrio de adsorção de Cd, Cu e Ni em turfas de diferentes origens, realizados sob condições de pH e temperatura semelhantes às adotadas neste trabalho.

TABELA 4.17 – Capacidades de adsorção de diferentes tipos de turfa.

| TURFA (origem) | Condições | x_m (mg.g ⁻¹) | | | Referência |
|-----------------------------------|--------------|-----------------------------|-------|-------|-----------------------------|
| | | Cd | Cu | Ni | |
| Nova Zelândia | pH 4,5; 25°C | - | 12,66 | 9,71 | HO <i>et al.</i> , 2002 |
| não especificada | pH 4,5; 20°C | 21,13 | 18,05 | - | MCKAY & PORTER, 1997 |
| França (tratada; eutrófica) | pH > 4,0 | 20,23 | 12,07 | 11,15 | GOSSET <i>et al.</i> , 1986 |
| França (tratada; oligotrófica) | pH > 3,6 | 22,49 | 12,07 | 11,7 | GOSSET <i>et al.</i> , 1986 |

Com exceção da capacidade de saturação calculada para o Cu por MCKAY & PORTER (1997) ($18,05\text{mg.g}^{-1}$), verifica-se na TAB. 4.17 uma grande semelhança entre os valores de x_m obtidos para cada metal, apesar das diferenças existentes entre as turfas estudadas. Além disso, uma ordem de capacidades de saturação pode ser estabelecida por meio da análise dos resultados, na qual os maiores valores de x_m foram verificados para o Cd, seguido do Cu e do Ni.

Neste trabalho, os valores de x_m obtidos para o Cu e Ni em $11,62\text{mg.g}^{-1}$ e $8,08\text{mg.g}^{-1}$ respectivamente (TAB. 4.16), podem ser considerados semelhantes, porém ligeiramente inferiores aos da TAB. 4.17. Apesar do baixo valor de x_m calculado para o Cd ($14,47\text{mg.g}^{-1}$), a mesma ordem de capacidades foi verificada para a turfa FE comparativamente à obtida nos estudos apresentados na TAB. 4.17.

Complementando as indicações fornecidas pelo modelo cinético de pseudo-segunda ordem e pela isoterma de Langmuir, o caráter químico do processo pode ainda ser verificado por meio do cálculo da energia livre de adsorção ($-\Delta G_{\text{ads}}$).

Na adsorção química, ou quimiossorção, os valores de $-\Delta G_{\text{ads}}$ estão situados na faixa de 40kJ.mol^{-1} a 400kJ.mol^{-1} . Na adsorção física esses valores são bem menores, de $0,3\text{kJ.mol}^{-1}$ a 3kJ.mol^{-1} (MOORE, 1976). A ordem de grandeza dos valores de $-\Delta G_{\text{ads}}$ calculados na TAB. 4.16, pode indicar a adsorção química como mecanismo predominante no processo de adsorção dos metais pela turfa FE. O sinal negativo obtido para esse parâmetro caracteriza a espontaneidade do processo.

4.2.3 ESTUDO DA ADSORÇÃO DE NI NA TURFA FE EM LEITO FIXO

Os experimentos realizados em leito fixo foram dimensionados atendendo a algumas condições práticas impostas pelo arranjo experimental adotado e para que se pudesse obter um melhor aproveitamento dos resultados. Dentre os aspectos mais importantes levados em consideração podem ser citados: as dimensões da coluna utilizada; o volume de turfa empacotado na coluna; a capacidade teórica x_m da turfa FE determinada para o Ni em $8,08\text{mg.g}^{-1}$ e a concentração das soluções de

Ni da ordem de grandeza das utilizadas nos experimentos em batelada para que se pudesse comparar o desempenho em ambos os sistemas.

Tendo como objetivo a construção da curva de *breakthrough*, inicialmente foi realizado um experimento preliminar de retenção do Ni em coluna. Para isso, foi percolada uma solução do metal na concentração (C_0) de 50mg.L^{-1} em uma coluna empacotada com um volume de turfa (V_{turfa}) de 15mL. Na TAB. 4.18 são apresentadas as concentrações das soluções coletadas do efluente da coluna em função do volume percolado. O comportamento da retenção do metal nessas condições é ilustrado na FIG. 4.14.

TABELA 4.18 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna empacotada com 15mL de turfa FE. ($C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$)

| V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | C / C ₀ | V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | C / C ₀ |
|--------|-------------------------|--------------------|--------|-------------------------|--------------------|
| 0 | 0,00 | 0,000 | 600 | 10,17 | 0,203 |
| 50 | 0,00 | 0,000 | 625 | 12,11 | 0,242 |
| 100 | 0,00 | 0,000 | 650 | 15,20 | 0,304 |
| 150 | 0,00 | 0,000 | 675 | 16,68 | 0,334 |
| 200 | 0,00 | 0,000 | 700 | 18,70 | 0,374 |
| 250 | 0,00 | 0,000 | 725 | 20,36 | 0,407 |
| 300 | 0,00 | 0,000 | 750 | 22,00 | 0,440 |
| 350 | 0,00 | 0,000 | 775 | 23,52 | 0,470 |
| 375 | 0,00 | 0,000 | 800 | 24,40 | 0,488 |
| 400 | 0,00 | 0,000 | 825 | 25,08 | 0,502 |
| 425 | 0,08 | 0,002 | 850 | 26,48 | 0,530 |
| 450 | 0,40 | 0,008 | 875 | 26,85 | 0,537 |
| 475 | 1,05 | 0,021 | 900 | 27,60 | 0,552 |
| 500 | 2,02 | 0,040 | 925 | 28,50 | 0,570 |
| 525 | 3,53 | 0,071 | 950 | 29,10 | 0,582 |
| 550 | 5,55 | 0,111 | 975 | 29,80 | 0,596 |
| 575 | 7,96 | 0,159 | 1000 | 30,40 | 0,608 |

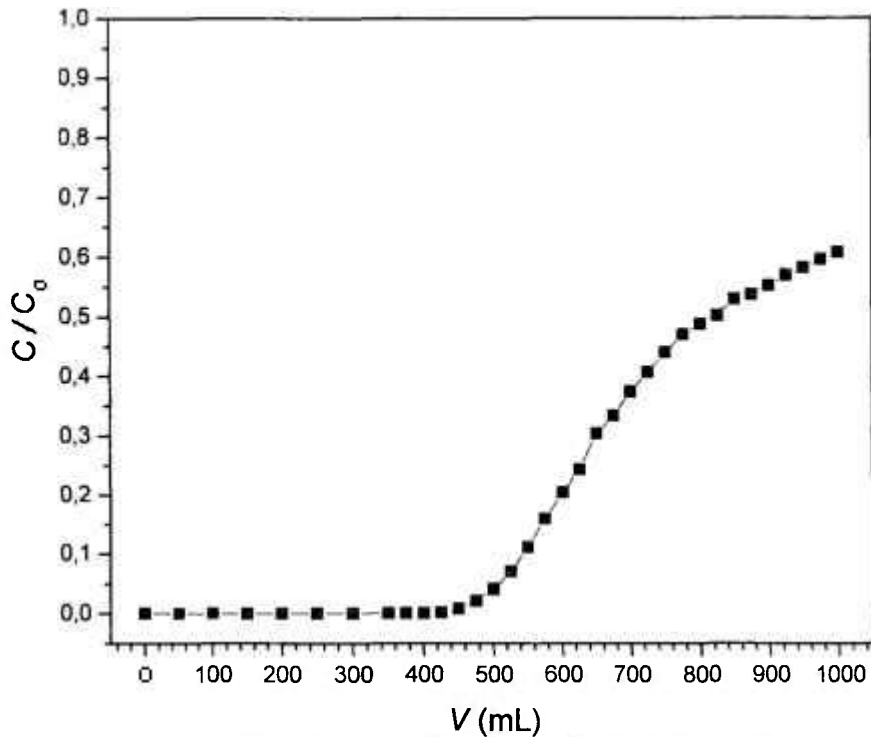


FIGURA 4.14 - Curva de retenção de Ni em coluna empacotada com 15 mL de turfa FE.
 $C_0 = 50\text{mg.L}^{-1}$

Pode-se observar pelo tipo da curva S e pelo valor máximo de C / C_0 obtido em 0,61 na FIG. 4.14, que as condições preestabelecidas de concentração inicial da solução de Ni (50mg.L^{-1}) e volume de turfa utilizado (15mL), não favoreceu a construção da curva de *breakthrough*. Além disso, verificou-se que alíquotas das soluções efluentes de volumes maiores que os coletados (25mL) poderiam ter sido coletadas para caracterizar satisfatoriamente o comportamento da retenção do Ni, sem que houvesse a necessidade da geração de um grande número de amostras para isso.

Sendo assim, conforme descrito no item 3.6.3.1, para a construção da curva de *breakthrough*, foi utilizada uma solução de concentração inicial (C_0) de 100mg.L^{-1} de Ni, um volume de turfa (V_{turfa}) na coluna de 10mL e alíquotas de 50mL

coletadas do efluente da coluna. Na TAB. 4.19 são apresentadas as concentrações das soluções coletadas do efluente da coluna em função do volume de solução percolado, e na FIG. 4.15 é apresentada a curva de *breakthrough* obtida nestas condições.

TABELA 4.19 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna empacotada com 10mL de turfa FE. ($C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$)

| V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | C / C ₀ | V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | C / C ₀ |
|--------|-------------------------|--------------------|--------|-------------------------|--------------------|
| 0 | 0,00 | 0,000 | 600 | 85,50 | 0,855 |
| 50 | 0,00 | 0,000 | 650 | 86,00 | 0,860 |
| 100 | 2,11 | 0,021 | 700 | 86,80 | 0,868 |
| 150 | 21,85 | 0,219 | 750 | 89,30 | 0,893 |
| 200 | 43,60 | 0,436 | 800 | 90,00 | 0,900 |
| 250 | 56,00 | 0,560 | 850 | 92,00 | 0,920 |
| 300 | 63,50 | 0,635 | 900 | 93,20 | 0,932 |
| 350 | 70,90 | 0,709 | 950 | 93,70 | 0,937 |
| 400 | 74,40 | 0,744 | 1000 | 94,00 | 0,940 |
| 450 | 79,50 | 0,795 | 1050 | 94,20 | 0,942 |
| 500 | 82,00 | 0,820 | 1100 | 95,10 | 0,951 |
| 550 | 84,00 | 0,840 | - | - | - |

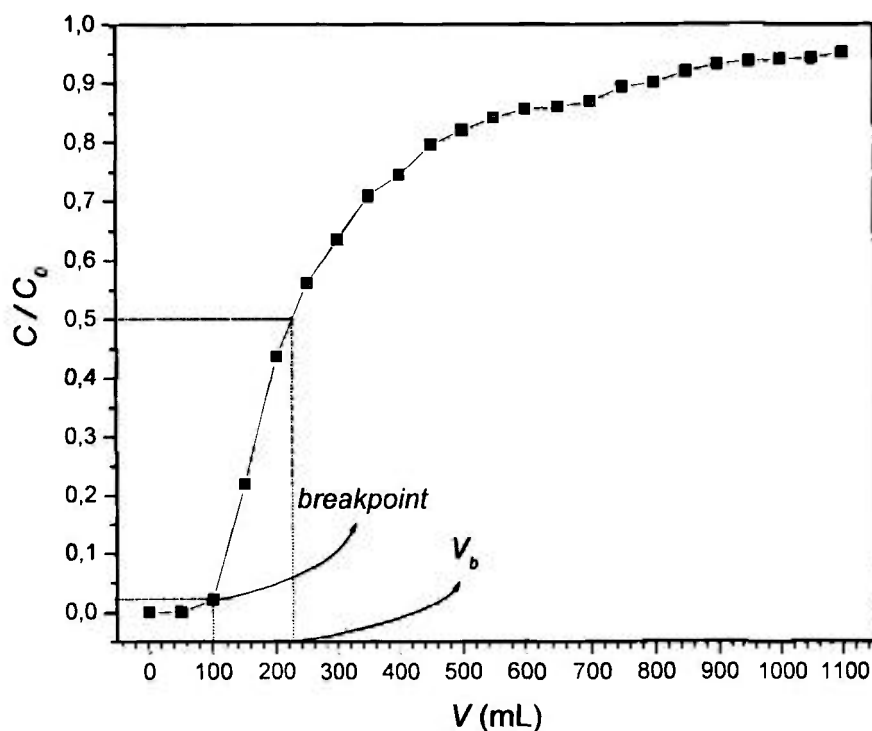


FIGURA 4.15 - Curva de *breakthrough*.
 $C_0 = 100\text{mg.L}^{-1}$

Na FIG. 4.15 pode-se observar que, partindo-se das condições estabelecidas para o experimento, a curva de *breakthrough* foi obtida satisfatoriamente. O *breakpoint* foi estabelecido arbitrariamente na curva para C / C_0 igual a 0,02, ou seja, para a concentração do efluente da coluna de $2,0\text{mg.L}^{-1}$.

Neste trabalho, o volume de *breakthrough* foi determinado graficamente na FIG. 4.15 em 230mL. A capacidade de saturação da turfa FE em coluna, ou capacidade de *breakthrough*, foi calculada pela equação (2.28) em $9,47\text{mg.g}^{-1}$:

A maior capacidade de adsorção do Ni pela turfa em coluna ($9,47\text{mg.g}^{-1}$), comparada à capacidade em batelada x_m ($8,08\text{mg.g}^{-1}$), evidencia uma das vantagens do processo em leito fixo, no qual a forma de contato estabelecida entre o adsorvente e a solução no seu mais alto valor de concentração (C_0), favorece o desequilíbrio entre as concentrações do metal adsorvido e em solução,

potencializando a difusão do soluto pela solução até a superfície do adsorvente e a posterior adsorção nos sítios disponíveis (TREYBAL, 1981).

Na maioria das aplicações práticas, a operação de processos de tratamento de efluentes em coluna é preferida comparativamente à operação em batelada.

Nos processos em batelada, devido ao equilíbrio estabelecido entre as fases líquida e sólida, somente uma fração do soluto é adsorvida, permitindo a utilização parcial da capacidade do adsorvente.

Operações em coluna consistem essencialmente de uma série de operações em batelada, na qual diversos estágios de equilíbrio são estabelecidos, permitindo o aproveitamento máximo do adsorvente.

Na realidade, existem alguns casos em que a operação do processo em batelada é mais vantajosa como, por exemplo, em processos de troca iônica, quando o íon liberado da resina é continuamente removido da solução por precipitação ou pela formação de outro subproduto estável que não interfira no processo de troca (WEBER, 1972).

Outra vantagem obtida da forma de contato entre a solução percolada e o adsorvente na operação do processo em leito fixo, refere-se à economia de reagentes utilizados para regeneração do adsorvente.

Neste trabalho, a recuperação do Ni adsorvido à coluna de turfa FE foi feita mediante experimento de eluição com solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$, conforme descrito no item 3.6.3.2.

Na TAB. 4.20 são apresentadas as concentrações de Ni nas soluções efluentes da coluna obtidas do experimento de eluição. A curva de eluição obtida é mostrada na FIG 4.16.

TABELA 4.20 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna em função do volume de solução de eluição ($\text{HCl } 1,0\text{mol.L}^{-1}$).

| V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | V (mL) | C (mg.L ⁻¹) |
|--------|-------------------------|--------|-------------------------|
| 0 | 0 | 100 | 8,66 |
| 10 | 1262,80 | 110 | 6,64 |
| 20 | 1685,20 | 135 | 4,59 |
| 30 | 200,92 | 160 | 2,89 |
| 40 | 81,84 | 185 | 1,97 |
| 50 | 46,24 | 210 | 1,44 |
| 60 | 27,99 | 235 | 1,09 |
| 70 | 18,61 | 260 | 0,92 |
| 80 | 14,14 | 285 | 0,70 |
| 90 | 10,91 | - | - |

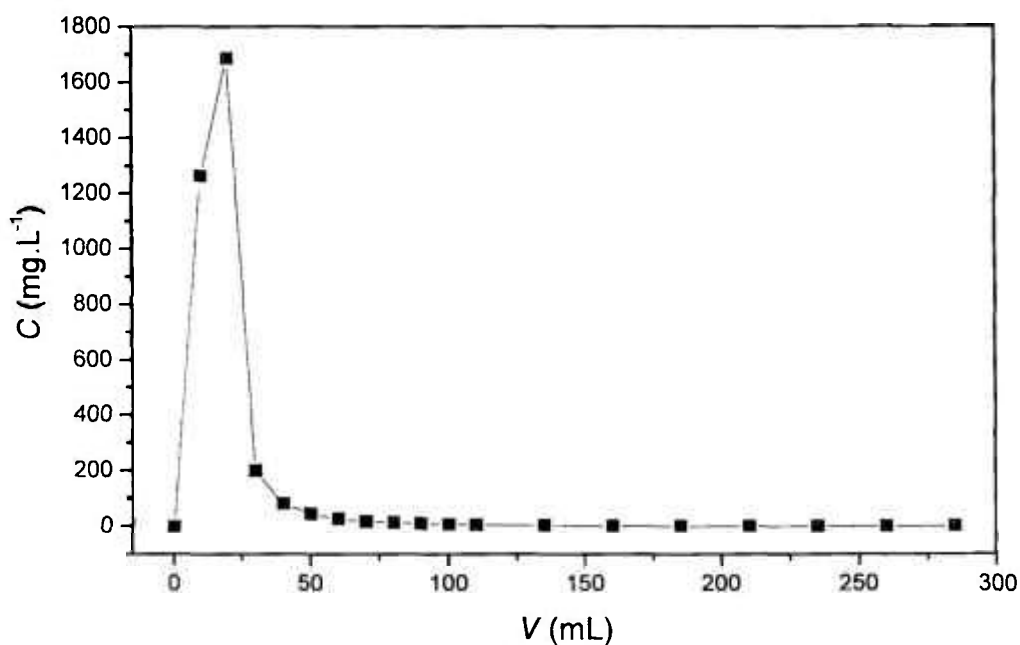


FIGURA 4.16 - Curva de eluição do Ni da coluna de turfa FE.

Na FIG. 4.16 pode-se observar que o Ni adsorvido à turfa FE foi eluído satisfatoriamente pela solução de ácida utilizada. Concentrações do efluente

inferiores a $2,0\text{mg.L}^{-1}$ foram verificadas para volumes superiores a 180mL de solução percolada.

A porcentagem de recuperação do Ni foi calculada em 109% baseada nas quantidades do metal retido na coluna no experimento de *breakthrough* (31,1mg) e eluído pela solução de ácido clorídrico utilizada (34,0mg).

O estudo da viabilidade de regeneração e reutilização da turfa FE na adsorção do Ni em solução foi complementado pela realização de experimentos de dez ciclos de adsorção e dessorção do metal em solução aquosa conforme descrito no item 3.6.3.3. Na TAB 4.21 são apresentadas as porcentagens de recuperação do metal adsorvido à coluna de turfa obtidas em função do número de ciclos.

TABELA 4.21 – Recuperação do Ni em função do número de ciclos de adsorção e eluição em coluna.

| Ciclo | % Recuperação |
|-------|---------------|
| 1 | 100,5 |
| 2 | 99,2 |
| 3 | 100,8 |
| 4 | 97,8 |
| 5 | 102,6 |
| 6 | 97,2 |
| 7 | 96,4 |
| 8 | 101,0 |
| 9 | 98,8 |
| 10 | 98,8 |

A recuperação do Ni foi mantida quantitativa, acima de 96%, nos dez ciclos estudados (TAB 4.21), resultando em uma porcentagem de recuperação média de $99,3 \pm 1,9\%$ do metal.

Do ponto de vista ambiental, os resultados apresentados na TAB. 4.21 devem ser destacados como um aspecto positivo no desenvolvimento da tecnologia

proposta neste trabalho. É certo que, a partir da utilização do material em aplicações práticas com efluentes industriais, por exemplo, a redução da capacidade do adsorvente com o tempo se verificaria de forma mais acentuada. Ainda assim, tendo sido exaurida a sua capacidade, com a possibilidade de eliminação dos metais adsorvidos pela utilização de solução ácida, e por se tratar de um material orgânico natural, o descarte ou a utilização da turfa em outro tipo de aplicação, como combustível, por exemplo, poderia ocorrer sem implicações ambientais negativas.

4.2.4 ESTUDOS DE ADSORÇÃO COM SOLUÇÃO DE EFLUENTE INDUSTRIAL

O desempenho da turfa FE na adsorção do Ni de uma solução preparada de um efluente de galvanoplastia (ver item 3.6.4) foi avaliado mediante experimentos em batelada e em coluna realizados seguindo a abordagem semelhante à adotada nos estudos realizados com as soluções aquosas.

Inicialmente a cinética de adsorção do Ni do efluente foi avaliada segundo o modelo de pseudo-segunda ordem. Na TAB. 4.22 são apresentados os resultados obtidos de q_t em função de t para o experimento realizado com a solução do efluente na concentração inicial (C_0) de $50,2\text{mg.L}^{-1}$.

TABELA 4.22 – Resultados obtidos da cinética de adsorção do Ni presente na solução do efluente pela turfa FE ($C_0 = 50,2\text{mg.L}^{-1}$).

| t (min) | C (mg.L^{-1}) | q_t (mg.g^{-1}) | t (min) | C (mg.L^{-1}) | q_t (mg.g^{-1}) |
|-----------|----------------------------|------------------------------|-----------|----------------------------|------------------------------|
| 0 | 50,20 | 0,000 | 45 | 32,70 | 4,375 |
| 2,5 | 41,34 | 2,215 | 60 | 31,64 | 4,640 |
| 5 | 39,90 | 2,575 | 90 | 31,56 | 4,661 |
| 10 | 38,02 | 3,046 | 120 | 31,50 | 4,675 |
| 15 | 37,20 | 3,251 | 150 | 31,34 | 4,714 |
| 30 | 34,63 | 3,891 | 180 | 31,20 | 4,750 |

Na FIG. 4.17 a cinética de adsorção é mostrada por meio do gráfico de q_t em função de t , no qual os pontos representam os dados obtidos experimentalmente e a linha cheia a cinética ajustada de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem. Na TAB. 4.23 são apresentados os parâmetros obtidos do ajuste realizado.

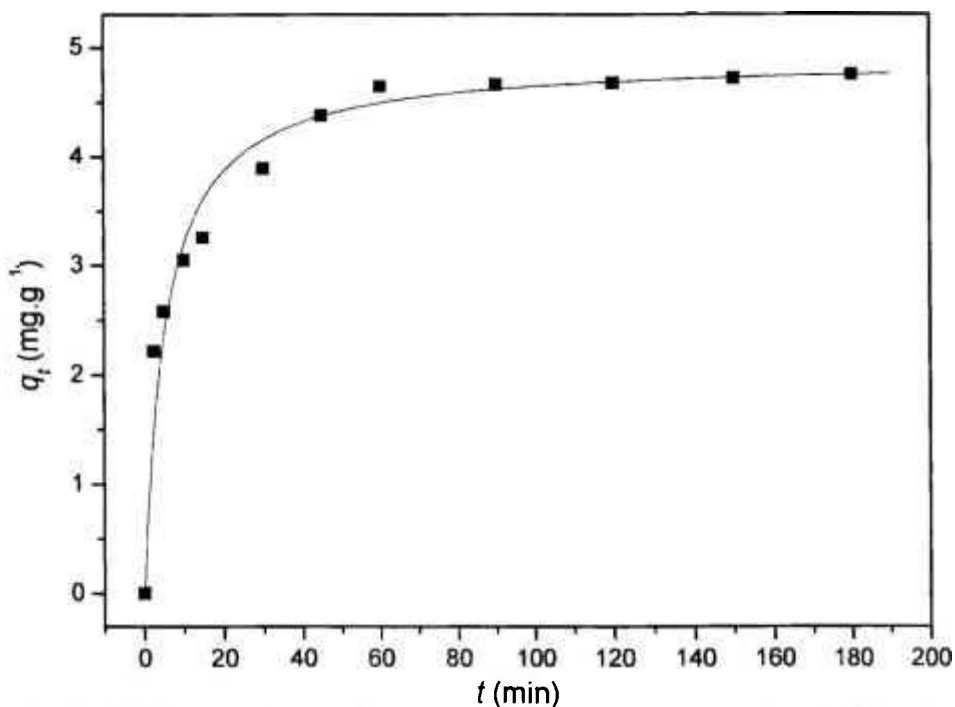


FIGURA 4.17 - Cinética de adsorção do Ni da solução do efluente pela turfa FE.

TABELA 4.23 – Parâmetros obtidos da cinética de adsorção do Ni presente na solução do efluente pela turfa FE de acordo com o modelo de pseudo-segunda ordem.

| C_0 (mg.L ⁻¹) | k (g.mg ⁻¹ min ⁻¹) | h (mg.g ⁻¹ min ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) | r^2 |
|-----------------------------|---|---|-----------------------------|--------|
| 50,2 | 0,0383 | 0,9180 | 4,8926 | 0,9994 |

Conforme se pode observar pelo valor de r^2 (0,9994) na TAB 4.23, assim como foi verificado para a adsorção do Ni em solução aquosa, o fenômeno pode ser bem representado pelo modelo de pseudo-segunda ordem. A diferença entre os parâmetros obtidos da cinética de adsorção do metal no efluente em relação à adsorção em solução aquosa pode ser avaliada por meio dos valores de k , h e q_e apresentados na TAB. 4.24, estimados por meio das equações 4.7 a 4.9 da TAB. 4.13, as quais fazem referência ao comportamento da adsorção do metal em solução aquosa dado o valor da concentração inicial do metal ($50,2\text{mg.L}^{-1}$).

TABELA 4.24 – Parâmetros cinéticos estimados para adsorção do Ni em solução aquosa, calculados pelas equações 4.7 a 4.9 (TAB. 4.13).

| C_0 (mg.L ⁻¹) | k (g.mg ⁻¹ min ⁻¹) | h (mg.g ⁻¹ min ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) |
|-----------------------------|---|---|-----------------------------|
| 50,2 | 0,0277 | 0,8813 | 5,640 |

A similaridade verificada entre os valores de k , h e q_e nas TAB. 4.24 e 4.23 pode ser destacada como um indicativo da coerência da utilização das equações da TAB. 4.13 para predizer o comportamento da adsorção dos metais pela turfa.

As diferenças verificadas entre os valores nas tabelas são esperadas tendo em vista as características químicas do efluente (TAB. 3.4). Este aspecto fica mais evidente para a concentração de equilíbrio q_e , calculada em $4,8926\text{mg.g}^{-1}$ na TAB. 4.23, inferior à estimada em $5,640\text{mg.g}^{-1}$ na TAB. 4.24. Neste caso é esperado que a competição entre o Ni e outras substâncias presentes no efluente, pelos sítios de adsorção, resulte na redução da capacidade da turfa para o metal.

A influência da presença de elementos interferentes como o Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{3+} e Al^{3+} na adsorção de Zn^{2+} e Cd^{2+} pela turfa foi avaliada em estudos anteriores em experimentos realizados em coluna (PETRONI, 1999, PETRONI *et al.*, 2000). A redução da capacidade de retenção dos metais nas colunas foi observada com o aumento da concentração dos elementos interferentes nas soluções percoladas,

evidenciando a forte influência exercida pela presença de outros cátions no processo de adsorção dos metais.

A determinação da capacidade teórica de saturação (x_m) da turfa FE para o Ni no efluente foi obtida por meio da construção da isoterma de adsorção do metal segundo a equação de Langmuir, seguindo procedimento análogo ao adotado para as soluções aquosas. Na TAB. 4.25 são apresentados os dados obtidos do experimento de equilíbrio realizado com o efluente.

TABELA 4.25 – Dados de equilíbrio de adsorção do Ni presente na solução do efluente pela turfa FE.

| C_e (mg.L ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) | C_e (mg.L ⁻¹) | q_e (mg.g ⁻¹) |
|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0,00 | 0,00 | 57,7 | 6,175 |
| 0,4 | 1,188 | 78,6 | 6,1 |
| 0,8 | 2,375 | 98,7 | 6,225 |
| 5,1 | 3,875 | 120 | 6,05 |
| 22,3 | 4,725 | 140,1 | 6,175 |
| 39,8 | 5,5 | 161,1 | 6,075 |

Com o intuito de se comparar o equilíbrio de adsorção do Ni em solução aquosa (FIG. 4.13) e no efluente, são mostradas na FIG. 4.18 as isotermas de adsorção do metal em ambas as condições, na qual os pontos representam os dados experimentais e as linhas cheias as isotermas construídas por meio do ajuste dos dados segundo a equação de Langmuir. Na TAB. 4.26 são apresentados respectivamente os parâmetros obtidos do ajuste para o metal em solução aquosa (TAB. 4.16) e no efluente.

Assim como no estudo cinético realizado com o efluente, foi verificada a similaridade entre os parâmetros a_L , K e $-\Delta G_{ads}$ calculados para a adsorção do Ni em solução aquosa e no efluente (TAB. 4.26). A boa correlação dos dados observada pelo valor de r^2 (0,9986) obtido para o efluente confirmou a adsorção representada pela equação de Langmuir.

Conforme indicação já mencionada no estudo cinético, a redução da capacidade de saturação da turfa FE pode ser claramente observada na FIG. 4.18 pela redução do valor máximo de q_e atingido no patamar da isoterma do efluente. Na TAB. 4.26 essa redução pode ser quantificada em 22,6% pelo decréscimo dos valores de x_m de 8,08mg.g⁻¹ para 6,25mg.g⁻¹.

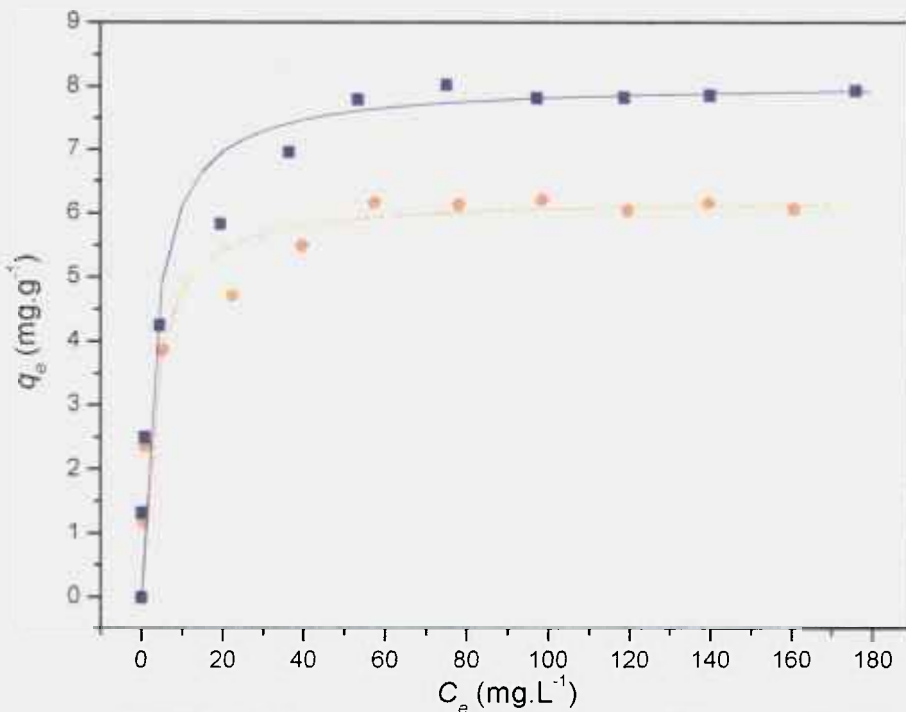


FIGURA 4.18 - Isotermas de adsorção do Ni pela turfa FE.
 ■ solução aquosa ● efluente

TABELA 4.26 – Parâmetros obtidos da isoterma de Langmuir.

| Metal | a_L (L.g ⁻¹) | K (L.mg ⁻¹) | x_m (mg.g ⁻¹) | $-\Delta G_{ads}$ (kJ.mol ⁻¹) | r^2 |
|---------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------------|--|--------|
| Ni (solução aquosa) | 2,544 | 0,3148 | 8,08 | 23,93 | 0,9988 |
| Ni (efluente) | 2,095 | 0,3350 | 6,25 | 24,08 | 0,9986 |

Para o estudo da adsorção do Ni do efluente em leito fixo, inicialmente foi realizado um experimento com 500mL do efluente conforme descrito no item 3.6.4.3. Diferentemente do procedimento adotado para a construção da curva de *breakthrough*, a realização deste experimento foi destinada à determinação do *breakpoint*, tendo em vista o dimensionamento do experimento de simulação do tratamento do efluente a ser apresentado posteriormente. A TAB. 4.27 e a FIG. 4.19 apresentam a variação da concentração de Ni no efluente da coluna em função do volume de efluente percolado.

TABELA 4.27 – Concentração de Ni nas soluções efluentes da coluna de turfa FE em função do volume de efluente percolado.

| V (mL) | C (mg.L ⁻¹) | C / C ₀ |
|--------|-------------------------|--------------------|
| 0 | 0,00 | 0,000 |
| 100 | 0,02 | 0,000 |
| 200 | 0,01 | 0,000 |
| 250 | 0,35 | 0,007 |
| 300 | 2,05 | 0,041 |
| 350 | 6,40 | 0,127 |
| 400 | 12,45 | 0,248 |
| 450 | 17,75 | 0,354 |
| 500 | 21,40 | 0,426 |

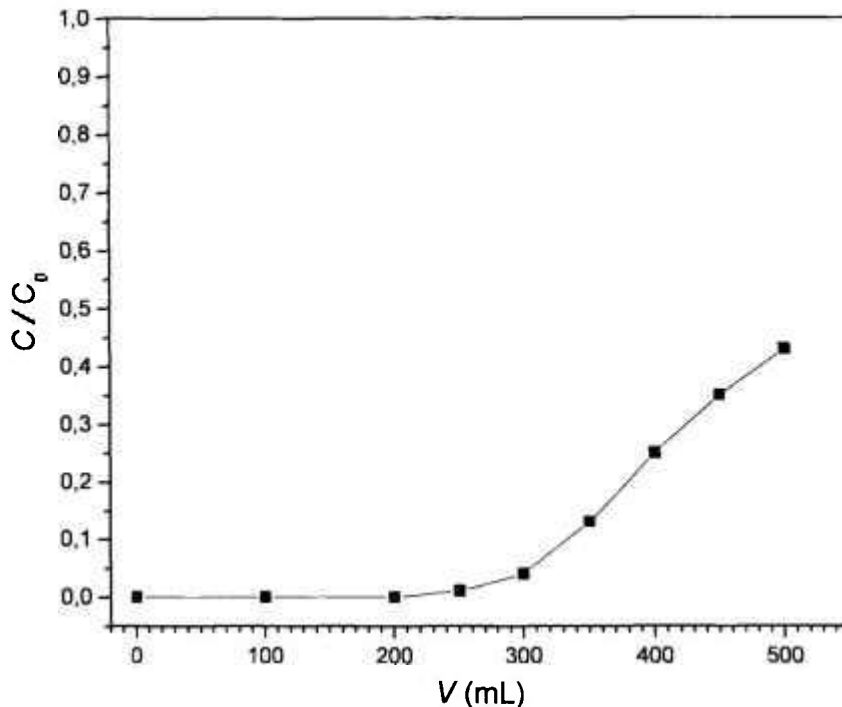


FIGURA 4.19 - Adsorção do Ni da solução do efluente em coluna.
 $C_0 = 50,2\text{mg.L}^{-1}$

Tendo como objetivo final a simulação de um processo de tratamento da solução do efluente estudada, a determinação do *breakpoint* a partir da curva de retenção do metal permite definir o volume a ser percolado na coluna de turfa utilizada de acordo com o nível de tratamento desejado. Sendo assim, estabelecendo-se na FIG. 4.19 o *breakpoint* em 300mL, correspondente a um valor de C / C_0 igual a 0,04, tem-se, na saída da coluna, um efluente na concentração de aproximadamente $2,0\text{mg.L}^{-1}$.

De acordo com os Artigos 18 e 19-A, Decreto 8468 da Legislação Estadual (CETESB, 1991), os quais definem os valores máximos permitidos das concentrações de metais e outras substâncias em efluentes para lançamento em corpos receptores e na rede de esgoto, para o Ni, em ambos os casos este valor é limitado em $2,0\text{mg.L}^{-1}$. Sendo assim, por questões de segurança, optou-se por

dimensionar o tratamento para 250mL de efluente, o que resultaria em uma concentração bem inferior de Ni no efluente da coluna.

Finalmente, na simulação do tratamento do efluente, foram avaliados os mesmos parâmetros escolhidos para a sua caracterização (TAB. 3.4): teor de Ni, pH, condutividade, cor aparente, turbidez, sólidos em suspensão, sólidos totais dissolvidos, teor de sulfato e demanda química de oxigênio. A TAB. 4.28 apresenta os resultados da caracterização do efluente obtidos antes (efluente bruto) e após a percolação pela coluna de turfa FE (efluente tratado).

TABELA 4.28 – Tratamento do efluente em coluna de turfa FE.

| Parâmetro | EFLUENTE | |
|--|------------|-------------|
| | BRUTO | TRATADO |
| V (mL) | 250 | 250 |
| Ni (mg.L ⁻¹) | 50,2 ± 0,1 | 0,04 ± 0,00 |
| pH | 6,0 ± 0,1 | 2,8 ± 0,1 |
| Condutividade (μS) | 239 ± 2 | 738 ± 12 |
| Cor aparente (mg.L ⁻¹ PtCo) | 32 ± 1 | 27 ± 0 |
| Turbidez (UNT) | 2,0 ± 0,0 | 1,0 ± 0,0 |
| SS (mg.L ⁻¹) | 4 ± 0 | 0 ± 0 |
| STD (mg.L ⁻¹) | 111 ± 0 | 340 ± 4 |
| Sulfato (mg.L ⁻¹) | 79 ± 1 | 73 ± 3 |
| DQO (mg.L ⁻¹) | 78 ± 1 | 33 ± 1 |

Além da remoção de mais de 99,9% do teor de Ni do efluente verificada pelo tratamento empregado, outros aspectos positivos podem ser destacados na TAB. 4.28, como a redução total do teor de SS, de 16% da cor aparente e de 58% da DQO. A redução da turbidez não pode ser considerada neste caso, uma vez que a solução não apresenta problemas com relação a este parâmetro. A variação do teor de sulfato pode ser considerada desprezível tendo em vista a característica polar negativa da superfície da turfa.

A redução do valor pH observada na TAB. 4.28 já era esperada, uma vez que, conforme sugerido pelos mecanismos de interação de metais com a turfa (item 2.3.2), a adsorção dos íons Ni^{2+} se dá preferencialmente mediante a substituição pelos íons H^+ dos grupos funcionais das substâncias húmicas. Os aumentos dos valores de condutividade e, conseqüentemente de sólidos totais dissolvidos, fornecem a indicação de que, além da substituição pelos íons H^+ , o processo de adsorção do Ni pode também ser acompanhado da substituição por outros íons presentes na superfície da turfa, como o Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , K^+ e outros.

Dos parâmetros relacionados na TAB. 4.28, além do teor de Ni, somente o pH é referenciado pelos Artigos 18 e 19-A da Legislação Estadual (CETESB, 1991) como parâmetro controlado para lançamento de efluentes, o qual deve situar-se entre 5,0 e 9,0 (Artigo 18) e entre 6,0 a 10,0 (Artigo 19-A). O não atendimento à faixa de pH estipulada pela legislação por meio do tratamento empregado representa, no entanto, uma situação de correção simples comparada à redução da concentração de Ni de $50,20\text{mg.L}^{-1}$ a $0,04\text{mg.L}^{-1}$ promovida pela percolação do efluente na coluna de turfa FE.

A eluição do metal retido na coluna foi obtida pela percolação de 100mL de solução de ácido clorídrico $1,0\text{mol.L}^{-1}$, resultando na porcentagem de recuperação de 99,4%.

Baseado nos resultados obtidos pode-se afirmar que os processos de retenção do Ni da solução do efluente e de regeneração da turfa FE foram verificados de forma satisfatória e eficaz no tratamento aplicado.

Com relação à concentração da solução do efluente obtida pelo tratamento com a turfa, seriam necessários estudos acerca da utilização de soluções ácidas mais concentradas e em menores volumes para que se pudesse obter a redução mais eficiente do volume do efluente no processo.

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal estudar a adsorção de íons de metais em solução por uma turfa nacional visando sua aplicação em processos de tratamento de efluentes. Diante das proposições relacionadas como objetivos específicos no Capítulo 1, foram realizadas as caracterizações de três tipos de turfa (D, F e FE), e os estudos de adsorção dos íons Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} em soluções aquosas e de Ni^{2+} em solução preparada de um efluente industrial.

Da etapa inicial de caracterização, pode-se identificar as turfás estudadas como um material ácido, com elevado teor de matéria orgânica e elevada capacidade de troca de cátions.

Dentre os constituintes da fração inorgânica das turfás avaliados no trabalho, a sílica foi determinada em concentrações acima de 62% nas cinzas das turfás D e F e em 28,6% nas cinzas da turfa FE.

A presença dos metais Al e Fe nas turfás D, F e FE foi verificada em concentrações da ordem de 10^1g.kg^{-1} . O teor de K foi determinado também para os três tipos de turfa em concentrações acima de 290mg.kg^{-1} . Para a turfa FE, além destes elementos, foram obtidas concentrações elevadas dos metais Mn e Zn, de $299,2 \text{mg.kg}^{-1}$ e $368,2 \text{mg.kg}^{-1}$, respectivamente. Os metais Cd, Ni, Hg e Pb não foram detectados em nenhum dos três tipos de turfa.

A comparação entre os três tipos de turfás *in natura* (D, F e FE), baseada especialmente nos resultados obtidos de teor matéria orgânica e capacidade de troca de cátions, permitiu eleger a turfa FE como a turfa com as características mais favoráveis para o estudo de aplicação do material como adsorvente de metais em solução.

A caracterização física da turfa FE tratada identificou-a como um material “leve” e poroso. O custo do material seco pode ser estimado por meio da sua massa específica aparente em R\$0,12 / kg. A massa específica do material umedecido empacotado em coluna foi determinada em $0,243\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$.

A separação granulométrica entre 0,125 e 2,00mm aplicada no tratamento da turfa FE melhorou suas condições hidrodinâmicas para utilização em sistemas em leito fixo.

O emprego da lavagem com água e posterior lixívia com solução ácida no tratamento químico da turfa FE resultou na redução de mais de 82% da concentração dos metais Al, Fe, Mn, Zn e Cr e mais de 57% do K e Cu.

Com relação aos estudos de adsorção dos íons dos metais Cd^{2+} , Cu^{2+} e Ni^{2+} pela turfa FE, a adsorção favorável dos metais foi verificada em todos os experimentos realizados.

A influência da concentração inicial dos metais em solução sobre a cinética de adsorção foi claramente observada pelos gráficos obtidos das concentrações dos metais adsorvidos à turfa (q_t) em função do tempo. A indicação da maior capacidade da turfa para o Cd, seguido do Cu e do Ni pode ser observada por meio dos valores das concentrações de equilíbrio q_e obtidos em respectivamente $13,31\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $12,43\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $8,15\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ para os maiores valores de concentração inicial estudados para cada metal.

A boa correlação dos dados experimentais segundo o modelo cinético de pseudo-segunda ordem utilizado foi verificada por meio dos coeficientes de correlação (r^2) obtidos superiores a 0,99. O ajuste dos dados de acordo com a equação de pseudo-primeira ordem foi testado sem que fosse verificada a boa correlação neste caso.

A possibilidade de ter o mecanismo de difusão intraparticular como limitante no processo foi investigada por meio da verificação da linearidade entre os valores de q_t e $t^{0,5}$ nos primeiros minutos de adsorção. Os resultados obtidos não foram considerados conclusivos nesse caso, os quais induziram a se considerar,

tendo em vista a complexidade da superfície da turfa, a possibilidade da participação de mais de um mecanismo agindo simultaneamente como limitante do processo.

A relação obtida entre as variáveis k , q_e e h e as concentrações iniciais C_0 permitiu o desenvolvimento de equações empíricas as quais possibilitaram a determinação da concentração do metal adsorvido à turfa em qualquer tempo t dado o valor da concentração inicial do metal C_0 na solução a ser tratada em batelada.

Os dados obtidos dos experimentos de equilíbrio foram ajustados de acordo com as isotermas de Freundlich e Langmuir. Os coeficientes de correlação calculados indicaram a melhor correlação dos dados segundo a equação de Langmuir, caracterizando o fenômeno de interação entre os metais e a turfa pela adsorção química com formação de monocamada.

O caráter químico da adsorção e a espontaneidade do processo foram também evidenciados pelos valores de $-\Delta G_{ads}$ calculados em $23,69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $24,73\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ e $23,93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ respectivamente para o Cd, Cu e Ni, tomando-se como base os valores das constantes de Langmuir (K).

As capacidades teóricas de saturação da turfa determinadas por meio das isotermas em $14,47\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $11,62\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $8,08\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente para o Cd, Cu e Ni confirmaram a maior capacidade da turfa FE para os metais nesta ordem.

A capacidade da turfa FE para adsorção do Ni em leito fixo foi determinada a partir da curva de *breakthrough* em $9,47\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$. evidenciando uma das vantagens do processo em leito fixo.

A eluição total do metal adsorvido à coluna de turfa foi obtida pela percolação de solução de HCl $1,0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A porcentagem de recuperação do metal estudada em dez ciclos de adsorção e eluição foi mantida estável ao longo dos ciclos em valor médio de $99,3\pm 1,9\%$.

Os estudos de adsorção de Ni realizados com uma solução preparada de um efluente industrial em batelada revelaram comportamento semelhante ao verificado nos estudos realizados com metal em solução aquosa, nos quais a cinética

foi bem representada pelo modelo de pseudo-segunda ordem e os dados de equilíbrio foram bem ajustados de acordo com a equação de Langmuir.

A capacidade teórica de saturação da turfa FE foi determinada por meio das isotermas em $6,25\text{mg.g}^{-1}$, ou seja, 22,6% inferior à capacidade de saturação determinada para a adsorção do metal em solução aquosa ($8,08\text{mg.g}^{-1}$).

Na simulação de um processo de tratamento da solução do efluente estudado, foi verificada a redução de mais de 99,9% do teor de Ni, além da redução total do teor de sólidos em suspensão, de 16% da cor aparente e de 58% da DQO.

5.1 COMENTÁRIOS FINAIS

A utilização de modelos cinéticos e isotermas de adsorção para descrever a remoção de metais de soluções aquosas representa uma abordagem atual no desenvolvimento de tecnologias nas áreas de química ambiental e de processos físico-químicos de tratamento de efluentes.

Nesse sentido, o estudo realizado apresentou uma discussão físico-química no estado da arte das pesquisas sobre a remoção de metais em solução por adsorventes naturais. Conforme se pôde observar ao longo dos Capítulos 2 e 4, muitos dos trabalhos referenciados foram publicados durante a realização da pesquisa proposta.

Ambas as equações de pseudo-segunda ordem e a isoterma de Langmuir, utilizadas para representar a adsorção dos metais pela turfa estudada, além de fornecerem indicações sobre a adsorção química como mecanismo limitante e predominante no processo, constituem uma importante ferramenta para aplicações práticas de dimensionamento de sistemas de tratamento utilizando a turfa.

Com relação à problemática apresentada no Capítulo 1, referente ao tratamento de efluentes com concentrações elevadas de metais por precipitação, a aplicação da turfa na forma como foi estudada, mostrou-se adequada a processos de tratamentos complementares requeridos para a remoção de metais de efluentes com concentrações mais baixas, da ordem de miligramas por litro, ou partes por milhão.

A importância da aplicação de processos alternativos como os de adsorção em turfa pode ser destacada nesse caso, onde para a remoção de pequenas quantidades de metais em grandes volumes de efluente, a precipitação química não se justificaria nem técnica nem economicamente.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Partindo das considerações físico-químicas sobre a adsorção de metais em turfa apresentadas neste trabalho, seria oportuno sugerir como trabalhos futuros, inicialmente, o estudo do comportamento da adsorção simultânea de metais em sistemas com mais de um componente. Além disso, realizar um estudo da influência da presença de outras substâncias comumente encontradas em efluentes e águas residuárias sobre o processo de adsorção dos metais.

Nos processos de regeneração da turfa e recuperação dos metais adsorvidos, realizar um estudo detalhado da utilização de soluções ácidas de eluição em diferentes condições de concentração e volume, de forma a se obter a redução máxima possível do volume do efluente a ser tratado em operações em leito fixo.

Com relação ao estudo da aplicação do material, outro aspecto a ser sugerido seria o desenvolvimento de um produto à base de turfa, processado por meio, por exemplo, da peletização do material para a obtenção de um adsorvente com características granulométricas mais uniformes, e da ativação química ou térmica para que se aumente sua capacidade de adsorção. Dessa forma, como resultado deste processamento da turfa, seria obtido um produto nacional com melhores condições para ser comercializado e mais vantagens para competir com outros produtos similares existentes no mercado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 ABREU, S.F. **Recursos minerais do Brasil**. 2. ed. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.
- 2 AHARONI, C.; SPARKS, D.L. Kinetics of soil chemical reactions – a theoretical treatment In: SPARKS, D.L.; SUAREZ, D.L. **Rates of soil chemical processes**. Madison, WI.: Soil Science of America, 1991 *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. **Wat. Res.**, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.
- 3 ALLEN, S.J.; BROWN, P.A. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, v. 62, p. 17-24, 1995.
- 4 ALLEN, S. J.; MURRAY, M.; BROWN, P.; FLYNN, O. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 11, p. 25-39, 1994.
- 5 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Carvão mineral - Determinação do teor de cinzas**. Rio de Janeiro: ABNT, 1983. (NBR 8289).
- 6 BENCHEIKH-LEHOCINE, M. Zinc removal using peat adsorption. **Environ. Tech. Lett.**, v. 10, p. 101-108, 1989.
- 7 BRADY, N.C. **Natureza e propriedades dos solos**. 7. ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989.
- 8 BUELNA, G. La biofiltración en lecho organico: Una novedosa alternativa para el tratamiento de efluentes industriales y pequeños municipios. In: II CONGRESO Y EXPOSICION INTERNACIONAL DE LA INDUSTRIA DEL MEDIO AMBIENTE, 13-15 abril, 1994, México.
- 9 BROWN, P.A.; GILL, S. A.; ALLEN, S.J. Metal removal from wastewater using peat. **Wat. Res.** v. 34, n. 16, p. 3907-3916, 2000.
- 10 BUELNA, G.; BÉLANGER, G.; **Method of pre-treating peat for use in biofilters for wastewater treatment and use thereof**. US Pat. 5.206.206. 27 Apr. 1993.
- 11 CAIO, F.A.; SOBRINHO, P.A.; BIGALLI, D. Ativação de hulhas, lignitos e turfas brasileiras. Produção e aplicação em operações de saneamento. **Revista Brasileira de Tecnologia**, v. 10, p. 93-107, 1979.

- 12 CAMARGO, O.A.; MONIZ, A.C.; JORGE, J.A.; VALADARES, J.M. **Métodos de análise química, mineralógica e física de solos do Instituto Agrônomo de Campinas**. n. 106. Boletim Técnico Instituto Agrônomo de Campinas, Campinas, 1986.
- 13 CETESB – COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Legislação Estadual, controle da poluição ambiental**. Estado de São Paulo, 1991.
- 14 CLOUTIER, J.N.; LEDUY, A.; RAMALHO, R.S. Peat adsorption of herbicide 2,4-D from wastewaters. **Can. J. Chem. Eng.**, v. 63, p. 250-257, 1985.
- 15 COLEMAN, N.T.; MCCLUNG, A.C.; MOORE, D.P. Formation constants for Cu(II)-peat complexes. **Science**, v. 123, p. 330-331, 1956 *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Wat. Res.**, v. 34, n. 3, p.735-742, 2000.
- 16 COMINAS MINERADORA CONVENTOS S.A. **Turfa, uma alternativa energética econômica e regional**. Informe publicitário, Criciúma, SC, 1992.
- 17 COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. **Wat. Res.** v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
- 18 COUPAL, B.; LALANCETTE, J.M. The treatment of wastewaters with peat moss. **Wat. Res.**, v. 10, p. 1071-1076, 1976.
- 19 D'ÁVILA, J.S.; FIGUEREDO, A.V.D.; SAMPAIO, N.S. A turfa como condicionador de solos. In: XV ENCONTRO SOBRE ESCOAMENTO EM MEIOS POROSOS, v. 2, 21-23 outubro, 1987, Uberlândia. **Anais...** Uberlândia, 1988. p. 644-655.
- 20 D'ÁVILA, J.S.; MATOS, C.M.; CAVALCANTI, M.R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. **Wat. Sci. Tech.** v. 26, n. 9-11, p. 2309-2312, 1992.
- 21 ELETROBRÁS. **Plano 2015 - Plano Nacional de Energia Elétrica 1993-2015**. Projeto 4 - Oferta de energia elétrica, tecnologias, custos e disponibilidades. Subprojeto - Fontes alternativas de energia, solar, eólica, xisto, oceânica, hidrogênio, resíduos orgânicos, turfa e linhito. Rio de Janeiro, 1993.
- 22 EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura e do Abastecimento (Centro Nacional de Pesquisas de Solos), 1997.
- 23 EUCATEX condicionador de solo. Disponível em: <<http://www.eucatex.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2004.

- 24 FAUST, S.D.; ALY, O.M. *Adsorption process for water treatment*. Boston, MA.: Butterworth Publishers, 1987.
- 25 FLORESTAL S.A. Disponível em <<http://www.turfafertil.com.br>>. Acesso em: 06 jan. 2004.
- 26 FURMAN, N.H. *Standard methods of chemical analysis*. 6. ed. Princeton, NJ.: D. Van Nostrand Company. Inc., v. 1, 1966.
- 27 FRANCHI, J.G. *Aplicação da turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia*. 2000. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 28 FRANCHI, J.G.; MOTTA, J.F.M.; UOSUKAINEN, H.; SÍGOLO, J.B. 2004. Peat in Brazil: geology, reserves, production and use. In: INTERNATIONAL PEAT CONGRESS, 12., Tampere, 2004. Proceedings. Tampere, International Peat Society. (no prelo).
- 29 GAZETA MERCANTIL. Musgo canadense entra no combate à poluição, São Paulo, 10 de maio de 1999.
- 30 GILES, C.H.; SMITH, D.; HUITSON, A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm (I). *J. Colloid Int. Sci.*, v. 47, p. 766-765, 1974 *apud* ALLEN, S.J.; BROWN, P.A. Isotherm analyses for single component and multi-component metal sorption onto lignite. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 62, p. 17-24, 1995.
- 31 GOSSET T.; TRANCART J.L.; THÉVENOT, D.R. Batch Metal Removal by Peat - I. Kinetics and Thermodynamics. *Wat. Res.*, v. 20, p. 21-26, 1986.
- 32 HESSE, P.R. *A Text Book of Soil Analysis*. J. Murray, London, 1971.
- 33 HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chem. Eng. J.*, v. 70, p. 115-124, 1998.
- 34 HO, Y.S.; MCKAY, G. The sorption of lead(II) ions on peat. *Wat. Res.*, v. 33, n. 2, p. 578-584, 1999.
- 35 HO, Y.S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*, v. 34, p. 451-465, 1999.
- 36 HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, v. 34, n. 3, p. 735-742, 2000.
- 37 HO, Y.S.; MCKAY, G. Application of kinetic models to the sorption of copper (II) on to peat. *Ads. Sci. Technol.*, v. 20, n. 8, p. 797-815, 2002.

- 38 HO, Y.S.; MCKAY, G.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Ads. Sci. Technol.*, v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000.
- 39 HO, Y.S.; NG, J.C.Y.; MCKAY, G. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Separation Sci. Technol.*, v. 36, n. 2, p. 241-261, 2001.
- 40 HO, Y.S.; PORTER, J.F.; MCKAY, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems. *Water, Air, Soil Pollut.*, v. 141, p. 1-33, 2002.
- 41 HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, v. 29, n. 5, p. 1327-1332, 1995.
- 42 HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent. *Water SA*, v. 22, n. 3, p. 219-224, 1996.
- 43 HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetics study of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environ. Technol.*, v. 17, p. 71-77, 1996.
- 44 IAEA-TECDOC-564, *Practical aspects of operating a neutron activation analysis laboratory*. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1990.
- 45 JAMES, R.O.; HEALY, T.W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, v.40, n. 1, p.65-81, 1972.
- 46 KIEHL, E.J. Aproveitamento da turfa na agricultura - caracterização e influências nas propriedades do solo. In: SEMINÁRIO SOBRE TURFA: PROSPECÇÃO, PRODUÇÃO E USOS, 1984, São Paulo. Palestras. São Paulo, 1985, CESP. p. 171-182. (Série Pesquisa e Desenvolvimento).
- 47 KRAEMER, E.O. Colloids In: TAYLOR, H.S. *A Treatise on Physical Chemistry*. 2. ed., v. 2, New York, NY.: D. Van Nostrand Company Inc., 1930 *apud* WEBER, W.J. *Physicochemical processes for water quality control*. New York, NY.: Wiley-Interscience, 1972.
- 48 LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *K. Sven. Vetenskapsakad. Handl.*, v. 24, n. 4, p. 1-39 *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, v. 34, n. 3, p.735-742, 2000.
- 49 LAMIN, A.P.B.; JORDÃO, C.P.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. *Quim. Nova*, v. 24, n. 1, p. 18-23, 2001.

- 50 MCKAY, G.; POOTS, V.J.P. Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 30, p. 279-292, 1980.
- 51 MCKAY, G.; PORTER, J.F. Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium and zinc ions onto peat. *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, v. 69, p. 309-320, 1997.
- 52 MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria nº 1469 de 29/12/2000**. Brasília, Diário Oficial da União de 10 de janeiro de 2001.
- 53 MOORE, W.J. *Físico-química*. v. 2, São Paulo, Edgard Blücher, 1976.
- 54 MORTIMER, R. G. *Physical Chemistry*. Redwood City, CA.:The Benjamin / Cummings, Inc., 1993.
- 55 NICHOLS, D. S. Capacity of natural wetlands to remove nutrients from wastewater. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, v. 55, p. 495-505, 1983 *apud* COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. *Wat. Res.* v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
- 56 O ESTADO DE S. PAULO. Mancha de óleo de 5 km polui Baía de Guanabara, São Paulo, 19 de janeiro de 2000.
- 57 OLIVEIRA, C.A. Turfa de São José dos Campos: estado de São Paulo. São Paulo: CPRM, 2001.
- 58 OTTENMEYER, W. *Gesundh.-Ing.*, v. 53, 1930 *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Ads. Sci. Technol.*, v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000.
- 59 PETRONI, S.L.G. **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa. Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes**. 1999. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 60 PETRONI, S.L.G.; PIRES, M.A.F.; MUNITA, C.S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. *Quim. Nova*, v. 23, n. 4, p. 477-481, 2000.
- 61 PETRONI, S.L.G.; PIRES, M.A.F.; MUNITA, C.S. Radiotracer technique on adsorption study of zinc and cadmium on peat. *J. Trace and Microprobe Techniques*, v. 19, n. 3, p. 429-437, 2001.
- 62 PETRONI, S.L.G.; PIRES, M.A.F.; MUNITA, C.S. Use of radiotracer in adsorption studies of copper on peat. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 259, n. 2, p. 239-243, 2004.

- 63 PIVELI, R.P. **Caracterização da qualidade da água**. Apostila do curso. São Paulo, EPUSP, 1997.
- 64 PROSAB - PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO. **Tratamento de águas de abastecimento por filtração em múltiplas etapas**. Rio de Janeiro, ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária, 1999.
- 65 PURI, A.N.; ASGHAR, A.G. Influence of salts and soil-water ratio on pH value of soils. **Soil Sci.**, v. 46, p. 249-257, 1938.
- 66 RIZNYK, R.Z.; ROCKWELL Jr, J.; REID Jr, L.C.; REID, S.L. Peat leachmund treatment of residential wastewater in sub-arctic Alaska. **Water, Air, Soil Pollut.**, v. 69, p. 165-177, 1993.
- 67 SANTOS, M.D.C. **Estudo dos mecanismos de adsorção em meio ácido dos metais chumbo e zinco em uma turfa de Jaconé (RJ)**. 1998. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.
- 68 SCHEFFER, F.; SCHACHTSCHABEL, P. **Lehrbuch der bodenkunde**. 14. ed. Stuttgart, Enke.: Ferdinand Enke Verlag, 1998.
- 69 SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.
- 70 SEILER, H.G.; SIGEL, H. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York, N.Y.: Marcel Dekker, Inc., 1988.
- 71 SHARMA, D.C.; FORSTER, C.F. Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat. **Wat. Res.**, v. 27, n. 7, p. 1201-1208, 1993.
- 72 SRIVASTAVA, S.K.; TYAGI, R.; PANT, N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from the waste slurry generated in local fertilizer plants. **Wat. Res.**, v. 23, n. 9, p. 1161-1165, 1989.
- 73 STEVENSON, F.J. **Humus Chemistry: genesis, composition, reactions**. 2. ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- 74 SURAKKA, S.; KAMPPI, A. **Suo**, v. 51, 1971 *apud* HO, Y.S.; MCKAY, G.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. **Ads. Sci. Technol.**, v. 18, n. 7, p. 639-650, 2000.
- 75 TAVARES, T.M.; CARVALHO, F.M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do recôncavo baiano. **Quim. Nova**, v. 15, n. 2, p. 147-154, 1992.
- 76 TREYBAL, R.E. **Mass-transfer operations**. 3. ed. Singapore, McGraw Hill, 1981.

- 77 VALENTIN, F.H.H. Peat beds for odour control: recent developments and practical details. *Filt. Septn.*, v. 23, p. 224-226, 1986 *apud* COUILLARD, D. Review - The use of peat in wastewater treatment. *Wat. Res.*, v. 28, n. 6, p. 1261-1274, 1994.
- 78 VIRARAGHAVAN, T. Use of peat in water pollution control. *Int. J. Environ. Stud.*, v. 37, p. 163-169, 1991.
- 79 VIRARAGHAVAN, T.; AYYASWAMI, A. Use of peat in water pollution control: a review. *Can. J. Civ. Engng.* v. 14, p. 230-233, 1987.
- 80 VIRARAGHAVAN, T.; KIKKERI, S.R. Peat filtration of food-processing wastewaters. *Biological Wastes*, v. 26, p. 151-155, 1988.
- 81 VIRARAGHAVAN T.; RANA, S.M. Treatment of septic tank effluent in a peat filter. *Int. J. Environ. Stud.*, v. 37, p. 213-225, 1991.
- 82 VIRARAGHAVAN, T.; RAO, G.A.K. Adsorption of cadmium and chromium from wastewater by peat. *Int. J. Environ. Stud.*, v. 44, p. 9-27, 1993.
- 83 WAKSMAN, S.A. The peat of New Jersey and their utilization. *Bulletin 55*, Part A, 1942 *apud* KIEHL, E.J. Aproveitamento da turfa na agricultura - caracterização e influências nas propriedades do solo. In: SEMINÁRIO SOBRE TURFA: PROSPECÇÃO, PRODUÇÃO E USOS, 1984, São Paulo. Palestras. São Paulo, 1985, CESP. p. 171-182. (Série Pesquisa e Desenvolvimento).
- 84 WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div.*, v. 89, p. 31-59, 1963.
- 85 WEBER, W.J. *Physicochemical processes for water quality control*. New York, NY.: Wiley-Interscience, 1972.
- 86 WU, F.C.; TSENG, R.L.; JUANG, R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. *Wat. Res.*, v. 35, n. 3, p. 613-618, 2001.