

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**ESCOLA POLITÉCNICA**

**MARIA DIONÍSIA COSTA DOS SANTOS**

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO EM MEIO ÁCIDO  
DOS METAIS CHUMBO E ZINCO EM UMA TURFA DE JACONÉ-RJ**

**Tese apresentada ao Departamento  
de Engenharia de Minas para obtenção  
do título de Doutor em Engenharia**

**Orientador:  
Prof. Dr. LAURINDO S. LEAL FILHO**

**São Paulo  
1998**

**MARIA DIONÍSIA COSTA DOS SANTOS**

**ESTUDO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO EM MEIO ÁCIDO  
DOS METAIS CHUMBO E ZINCO EM UMA TURFA DE JACONÉ-RJ**

**Tese apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do  
título de Doutor em Engenharia**

**São Paulo  
1998**

**Aos meus pais.**

## **Agradecimentos**

Ao Prof. Dr. Laurindo Leal Filho, pela orientação segura, pelo encorajamento e pela generosidade de seus conhecimentos compartilhados;

Ao CNPq/CETEM, por ser fonte de oportunidades de crescimento e afirmação profissional;

Ao Pesquisador Dr. Fernando de Freitas Lins, pela compreensão e pela visão equilibrada, que me permitiram vencer os limites do tempo e do espaço para a conclusão deste trabalho;

Ao Pesquisador Eng<sup>o</sup> Ronaldo Luiz Correa dos Santos, pela amizade e pelo constante apoio;

Aos colegas que, ao disponibilizarem o seu trabalho, o seu tempo e conhecimento, e sua competência profissional, me permitiram alcançar a qualidade e a exatidão na realização deste trabalho :

Eng<sup>a</sup>. Antonieta Middea - análises de área superficial (BET);

Geól. Antônio Pereira dos Reis do DRM e Eng<sup>o</sup> Luis Jóia da FEEMA - coleta e oferta das amostras de turfa;

Geól. Arnaldo Alcover Neto - análises de microscopia eletrônica e microfotografias;

Eng<sup>o</sup> Ary Caldas Pinheiro e Téc. Químico Severino Ramos Marques de Lima - apoio laboratorial;

Eng<sup>os</sup> Carlyle Torres Bezerra de Menezes e Eduardo Nosse, do NUPEA/Universidade do Extremo Sul de Santa Catarina - fornecimento de amostras, informações e apoio no desenvolvimento experimental;

Pesquisador Daniel Perez Vidal, da EMBRAPA - análises e discussão dos resultados de CTC;

Eng<sup>o</sup> Elbert Valdiviezo Vieira - determinações de potencial zeta;

Química Maria Cristina Quaresma - análises de espectrometria de emissão em plasma;

Eng<sup>o</sup> Roberto Ottoni Portela Couto e Química Fátima de Lourdes Assunção Araujo de Azevedo - análises de infravermelho;

**Química Valéria Conde Alves de Moraes - análise de espectrografia óptica de emissão;**

**Técnicos da equipe de análises químicas por via úmida; e**

**Aos demais colegas dos serviços de apoio técnico do CETEM.**

**Aos colegas do CETEM pelo companheirismo;**

**À Irene Santos , expressão concreta da amizade, pelo incentivo sempre oportuno e diversas colaborações à este trabalho;**

**Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.**

## Índice Geral

1 - Introdução.....	1
2 - Objetivos E Relevância Do Trabalho .....	5
3 - Revisão Bibliográfica .....	6
3.1 - Turfa e suas Características .....	6
3.2 - Emprego da Turfa no Tratamento de Efluentes Aquosos.....	11
3.3 - Mecanismos de Adsorção.....	18
3.3.1 - Adsorção de Metais na Interface Sólido/Líquido.....	20
3.4 - Isotermas de Adsorção .....	26
3.4.1 - Isoterma de Langmuir .....	29
3.4.2 - Isoterma de Freundlich .....	31
3.5 - Fenômeno Elétrico Interfacial .....	33
3.5.1 - Teoria da Dupla Camada Elétrica .....	34
3.5.2 Potencial Eletrocinético .....	41
3.5.3. Íons Determinadores de Potencial. ....	45
3.6 -. Adsorção química turfa/metais pesados.....	47
4 – Materiais e Métodos .....	52
4.1 – A Amostra de Turfa.....	53
4.2 - Determinação Qualitativa do Grau de Decomposição (GDT).....	53
4.3 - Análise Granulométrica .....	51
4.4 - Análises Imediata, Elementar e das Cinzas .....	52
4.5 – Análise por Espectrografia Óptica de Emissão.....	52
4.6 - Determinação da Capacidade de Troca Catiônica ( CTC) .....	53

4.7 - Análise por Difração de Raios-X.....	53
4.8 - Análise por Microscopia Eletrônica .....	54
4.9 - Análise por Espectrometria de Infravermelho.....	56
4.10 - Determinação da área específica (BET).....	57
4.11 - Ensaio de Adsorção em Turfa .....	59
4.11.1 - Com Soluções Sintéticas .....	59
4.11.2 - Com Efluente de Mina de Carvão .....	61
4.12 - Medidas de Mobilidade Eletroforética / Potencial Zeta .....	62
5- Resultados e Discussão .....	65
5-1 – Caracterização da Amostra de Turfa .....	65
5.2 – Medidas de mobilidade eletroforética / potencial Zeta .....	77
5.3 – Ensaio de adsorção .....	81
5.3.1 – Construção das isotermas .....	82
5.3.2 – Eficiência da adsorção .....	87
5.3.3 – Coeficiente de distribuição e seletividade .....	89
5.4 - Ensaio de adsorção com efluente natural.....	90
6 - Considerações Finais .....	94
6.1. Características da turfa ( interações solvente / adsorvente ).....	94
6.2 – Comportamento dos metais em meio aquoso ( interações solvente / adsorvato ).....	97
6.3 _ Comportamento dos metais na adsorção em turfa (interações adsorvato / adsorvente).....	98
6.3.1 – Troca-iônica versus ancoramento direto.....	98
6.3.2 - Fixação do Pb <sup>2+</sup> na interface turfa / solução .....	100
6.3.3. Fixação do Zn <sup>2+</sup> na interface turfa/solução .....	102

6.3.4 . A seletividade entre $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ .....	103
6.3.5 - Seletividade em solução mista .....	104
7.-CONCLUSÕES .....	105
Anexo A.....	107
Referências Bibliográficas.....	117
.....	



## Índice de Tabelas

<b>Tabela</b>	<b>pág.</b>
1.1.- Caracterização química de águas superficiais .....	3
3.1 - Utilização de turfa na redução de poluentes orgânicos.....	13
3.2 - Utilização de turfa no tratamento de efluentes contendo metais.....	14
3.3 - Utilização de turfeiras naturais no tratamento de águas residuais.....	15
3.4 - Custo da Turfa e de Adsorventes Comerciais.....	16
3.5 – Tipos e energias das interações adsorvente/adsorvato.....	19
3.6 - Classificação de Pearson dos cátions metálicos .....	46
4.1 - Análise da amostra do efluente de mineração de carvão.....	63
4.2 - Ensaio para determinação do potencial Zeta .....	65
5.1 - Classificação granulométrica a úmido.....	67
5.2 - Características físico-químicas da turfa.....	68
5.3 - Análise espectrográfica óptica semi-quantitativa da turfa.....	70
5.4 - Resultados da determinação da CTC da turfa.....	71
5.5 - Bandas de absorção no infravermelho da turfa de Jaconé.....	73
5.6 - Análise da superfície física da turfa.....	74
5.7 - Remoção dos íons $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ .....	81
5.8 - Constantes de Freundlich .....	86
5.9 - Eficiência na adsorção dos metais pesados pela turfa .....	88
5.10 - Ensaio de adsorção em turfa com o efluente .....	90
A1 - Bandas de absorção e transmitâncias do espectro da tufa .....	108

## Índice de Figuras

<b>Figura</b>	<b>pág.</b>
1.1 - Solubilidade de hidróxidos metálicos .....	2
3.1 - Estrutura da Lignina .....	9
3.2 - Estrutura dos Ácidos Húmicos .....	9
3.3 - Curvas típicas de isotermas de adsorção .....	25
3.4 - Modelos da dupla camada elétrica .....	36
3.5. Modelo Atual da Dupla Camada Elétrica .....	39
4.1 - Mapa geológico da área de turfeiras em Jaconé .....	51
5.2 - Potencial Zeta da turfa em solução dos íons $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$ .....	78
5.3 - Potencial Zeta da turfa em função da concentração molar .....	80
5.4 - Remoção de zinco pela turfa .....	82
5.5 - Isoterma de equilíbrio de adsorção do íon zinco .....	84
5.6 - Isoterma de equilíbrio de adsorção do íon chumbo .....	84
5.7 - Isotermas de Freundlich .....	85
5.9 - Remoção dos cátions metálicos do efluente .....	91
5.10 - Variação do pH durante adsorção em turfa .....	91
6.1 - Diagrama de equilíbrio das espécies químicas .....	99
6.2 - Sistematização por Nieboer da classificação de Pearson .....	99
A1 - Espectros de infravermelho de turfas .....	109
A2 - Difractogramas de Raios-X .....	110
A3 - Espectros EDS da turfa .....	111
A4 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa .....	112
A5 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa .....	113

<b>A6 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa .....</b>	<b>114</b>
<b>A7 - Microfotografias de partícula de turfa .....</b>	<b>115</b>
<b>A8 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa .....</b>	<b>116</b>

## Resumo

O estudo investiga a remoção de metais pesados de efluentes ácidos por uma turfa brasileira com elevado grau de decomposição, dando ênfase aos mecanismos de adsorção dos íons metálicos na interface turfa/solução.

Após caracterização física, química e constitucional da turfa, foram realizados ensaios de adsorção batelada, escala de laboratório, com soluções de nitrato dos íons chumbo e zinco (em concentrações de 30 a 150 mg/L) e com efluente natural de uma mina de carvão. Determinações eletrocinéticas das suspensões de turfa em presença desses eletrólitos foram também realizadas.

A remoção do metal foi superior a 99% para o chumbo e de 87% para o zinco, em suspensões com concentrações de turfa de 22 e 168 g/L, respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção se ajustaram à isoterma de Freundlich. O teor de chumbo na solução tratada atendeu aos quesitos para descarte de efluentes, enquanto o mesmo não foi observado para o zinco.

Evidenciado pelas constantes de Freundlich e ratificado pelas medidas de potencial zeta, foi sugerido que a turfa retém os cátions divalentes chumbo e zinco por mecanismos distintos: o chumbo se adsorve especificamente nos sítios reativos da superfície da turfa, por coordenação direta com os grupos funcionais polares; enquanto o zinco sofre adsorção não-específica na interface da turfa, permanecendo retido como contra-íons.

A ordem de seletividade relativa sugerida pelos ensaios de adsorção em turfa, com o efluente da mina de carvão, foi  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

## **Abstract**

This work investigates the removal of heavy metals of acid effluents by a Brazilian peat with high decomposition grade, emphasizing the mechanisms of adsorption of the metallic ions in the peat/solution interface.

After physical, chemical and constitutional characterization of the peat, batch adsorption essays were made laboratory scale, with synthetic nitrate solutions of the ions lead and zinc (concentrations varying from 30 to 150 mg/L) and with natural acid effluent, from a coal mine of Santa Catarina State. Electrokinetic determinations of the peat suspensions with those electrolytes were also accomplished.

The removal of the metal was over 99% for lead and 87% for zinc, in peat suspensions of 22g/L and 168g/L, respectively. The adsorption data adjusted to Freundlich equilibrium isotherm. The lead concentration in the treated solution fitted the requirements for effluent discharge, while the same was not observed for zinc.

It was evidenced by the constants of Freundlich and ratified by the measures of zeta potential, that the peat catches the divalent cations lead and zinc by two different mechanisms. The lead adsorbs specifically in the active sites of the peat surface, by coordination reactions with the polar functional groups; while zinc undergoes non-specific adsorption as counter-ion in the peat interface.

The selectivity sequence determined in the peat adsorption essays, accomplished with the effluents of coal mining, was  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

## 1. Introdução

A presença de metais pesados (chumbo, zinco, cádmio, mercúrio etc.) em efluentes de mineração, constitui um sério problema ambiental, pois estes metais, mesmo quando em concentrações tão baixas quanto de 1 a 5 mg/L, podem causar intoxicação aguda em seres vivos, levando-os até à morte, caso sejam ingeridos regularmente (Down et al., 1978; Chistman et. al., 1973). Tal impacto ambiental, encontra-se associado à lavra e beneficiamento de:

i. Minerais oxidados que contenham os referidos metais (smithsonita, willemita, cerussita etc). Esse caso se apresenta como menos crítico, devido à menor solubilidade em água dos minerais oxidados/silicatados (independente do valor pH) como também de sua menor ocorrência na natureza em forma de jazidas (Perrin, 1975);

ii. Carvão e minerais sulfetados (pirita, galena, esfalerita), onde a solubilização dos metais pesados é decorrente de reações químicas entre os sulfetos, o ar e a água; com ou sem a participação de micro-organismos, mas sempre acompanhada de geração de ácido sulfúrico. A esse fenômeno, a literatura denomina geração de água ácida (Down, 1978).

No Brasil, apesar do problema da geração de água ácida (e a conseqüente contaminação dos efluentes líquidos por metais pesados) já ter sido detectado na mineração de urânio em Poços de Caldas – MG e de cobre na

Bahia e no Pará (Souza, 1995), a questão se mostra extremamente crítica na Bacia Carbonífera de Santa Catarina (Sanchez et al., 1996), onde 2/3 das águas dos rios da Micro-Região de Criciúma se encontram acentuadamente poluídas. Uma composição química típica de águas superficiais da região é apresentada na tabela 1.1.

**Tabela 1.1 - Caracterização química de águas superficiais da Micro-Região de Criciúma - SC**

Parâmetros	Ponto de coleta 1	Ponto de coleta 2	Ponto de coleta 3
pH	2,79	2,31	3,47
Sulfatos , mg/L	3.299,00	28.620,00	n.d.
Ferro total , mg/L	241,08	3.740,00	421,18
Cádmio , mg/L	0,01	0,25	0,03
Chumbo , mg/L	0,08	0,65	1,02
Manganês , mg/L	24,71	30,70	7,80
Zinco , mg/L	3,37	84,5	8,21

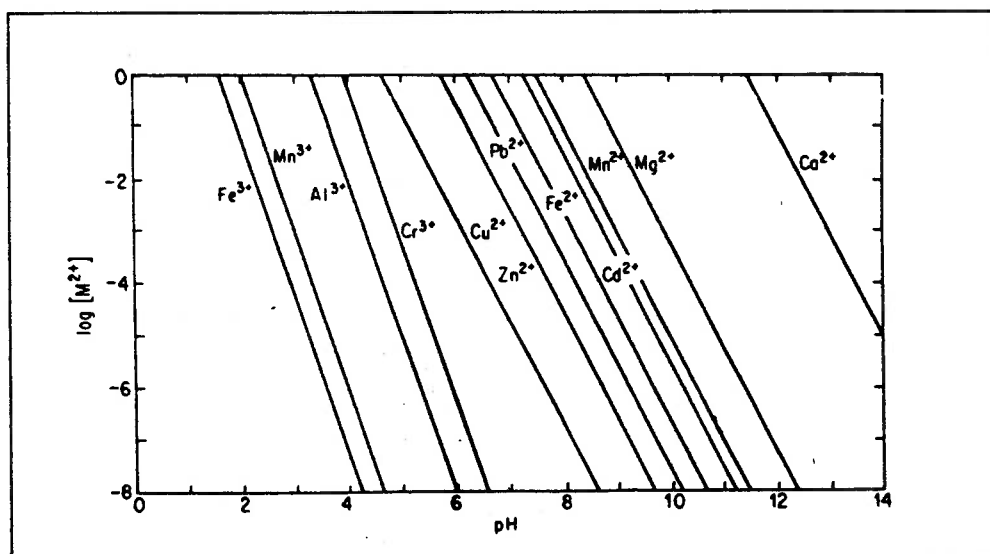
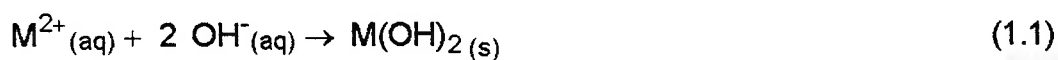
Fonte: NUPEA/UNESC, 1998

O impacto ambiental de águas ácidas contendo metais pesados, pode ser minimizado através de medidas profiláticas ou saneadoras (Leal Filho, 1995) :

i. Técnicas modernas de manuseio e deposição de estéreis e rejeitos, assim como o uso de inibidores químicos e bacteriológicos para prevenir a oxidação dos sulfetos, se constituem em medidas profiláticas utilizadas em minas europeias (como em Neves Corvo - Portugal e Tara - Irlanda);

ii. Tratamento químico dos efluentes, como neutralização/precipitação e/ou redução de  $\text{Fe}^{+3}$  para  $\text{Fe}^{+2}$ , se constituem em medidas terapêuticas.

No Brasil, o tratamento usual desses efluentes tem sido feito por correção do pH com cal virgem, carbonato de sódio ou hidróxido de sódio e a conseqüente precipitação dos hidróxidos metálicos, sempre que a reação 1.1 for favorável, conforme ilustrado no diagrama da figura 1.1. (Alexandre et al., 1995).



Fonte : Sawyer; Perry, 1978

Figura 1.1. Solubilidade de hidróxidos metálicos

Esse tratamento, na forma como hoje é praticado pelas minerações de carvão da Micro-Região de Criciúma – neutralização realizada diretamente na bacia de rejeitos - se apresenta por demais oneroso (alto consumo de cal ou hidróxido de sódio ) e comprovadamente ineficiente, já que grande volume de



lama é gerado, com limitada remoção dos metais pesados. Os padrões de qualidade do efluente para descarte, dificilmente são atingidos. Esse quadro, associado ao valor, nem sempre favorável do carvão vendável, tem levado muitas empresas mineradoras à omissão de sua prática.

Nos últimos anos, o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da EPUSP, tem envidando esforços no sentido de se conhecer os mecanismos de contaminação por metais pesados de águas oriundas da mineração (Souza, 1995), assim como, buscar soluções alternativas para remoção de metais pesados de efluentes industriais, seja por flotação iônica (Sansão, 1998) ou por resinas de troca-iônica (Avritscher, 1976). Dando continuidade a esta linha de trabalho, a presente pesquisa, embasada em uma solução de baixo custo, se propõe a estudar os mecanismos de adsorção dos metais pesados chumbo e zinco, em uma turfa oriunda do município de Saquarema – RJ, a partir de soluções aquosas sintéticas e também de efluente proveniente da mineração de carvão Cooperminas, de Criciúma - SC.

## **2. Objetivos e Relevância do Trabalho**

A necessidade de se conciliar as atividades mineiras com o respeito ao meio ambiente, encoraja o desenvolvimento de tecnologias alternativas - potencialmente mais atrativas sob o ponto de vista técnico e econômico - para a remoção de metais pesados dos efluentes de mineração. Nesse contexto, o estudo de mecanismos se constitui em ferramenta de grande utilidade para alavancar tal desenvolvimento. Tomando como base essa premissa, foram delineados os objetivos da presente investigação:

i. Executar caracterização química, física, estrutural e composição mineralógica de amostra de turfa, que adsorverá os metais pesados em estudo,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  ;

ii. Correlacionar as características intrínsecas da turfa com sua capacidade de extrair os metais em questão;

iii. Propor mecanismos de adsorção dos metais na interface turfa/metal.

### **3- Revisão Bibliográfica**

#### **3.1 - Turfa e suas Características**

A turfa é um material natural e constitui o estágio inicial da escala de carbonificação do processo geológico que leva à formação do carvão mineral. Ela é formada a partir da sedimentação de matéria vegetal parcialmente decomposta em um ambiente aquoso e predominantemente anóxico, onde a acumulação de material é mais rápida do que a sua decomposição.

Produto de idade geológica recente, as turfas podem ser encontradas nas baixadas aluvionares, principalmente de origem lacustre, em pântanos e em brejos (Martins, Silva, 1982).

A velocidade de acumulação da turfa varia amplamente nas diversas regiões de ocorrência, sendo considerados valores médios de tempo de 3.000 a 4.000 anos para atingirem a espessura de um metro. Situa-se em torno de 3 m os valores médios da camada de turfeiras conhecidas e com interesse comercial (Fuchsman, 1980) .

Face à grande variedade de espécies vegetais e condições climáticas e geológicas existentes no processo de formação das turfeiras, a turfa é um material altamente complexo e pode ser encontrada em diferentes estágios de degradação e com variados aspectos físicos e químicos.

A turfa ao natural assemelha-se a um solo mínero-orgânico, apresentando-se em geral como uma massa pastosa (umidade na turfeira da ordem de 90%); rica em fibras (resíduos de degradação da matéria vegetal), apresentando as colorações preta, marrom-escura ou castanho amarelada, dependendo do seu grau de decomposição (Martins,1982 ).

A medida do grau de decomposição da turfa (GDT) define a extensão do processo de humificação sofrido pelas plantas originárias e pode, de forma preliminar e qualitativa, definir seus possíveis usos. A avaliação do GDT, genericamente aceita, considera que a decomposição corresponde à substituição das estruturas fibrosas, característica dos tecidos das plantas, por partículas excessivamente finas, sem uma estrutura regular (Fuchsman, 1980).

A turfa tem como principais constituintes orgânicos a lignina, a celulose e os ácidos húmicos, incluindo-se os ácidos fúlvicos. A estes últimos, a literatura considera como principais responsáveis pelo grande poder de sorção de metais atribuído às turfas.

A lignina (Figura 3.1) possui em sua estrutura química grupos funcionais polares, como os álcoois, aldeídos, cetonas, ácidos, hidróxidos fenólicos e éteres (Couillard, 1992). Tais grupos são capazes de atuarem como agentes complexantes de metais (Stumm,Morgan;1991).

Segundo Szalay (1969), os ácidos húmicos consistem em um esqueleto poliaromático, formado principalmente por anéis benzênicos, aos quais estão

ligados vários grupos funcionais de caráter polar, tais como carboxila, hidroxila, carbonila, fenol e quinona ( Figura 3.2 ).

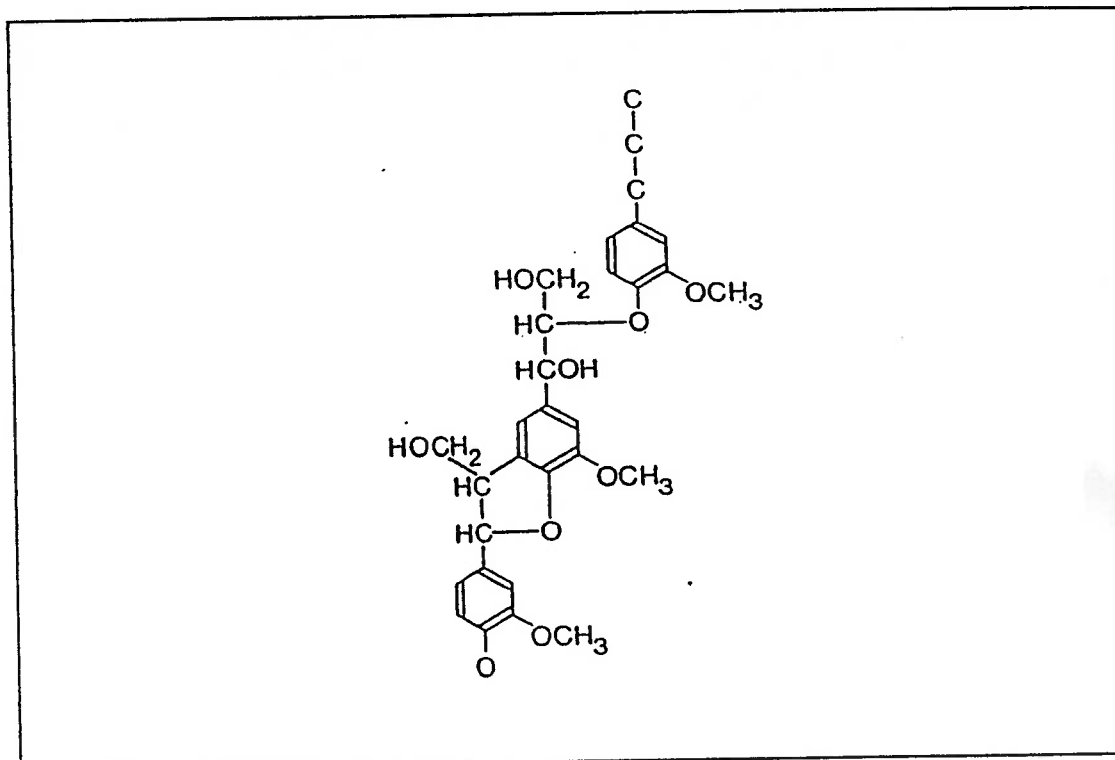
Esses grupos funcionais estariam envolvidos nas reações de quelação e formação de complexos organometálicos; formas predominantes pelas quais a matéria orgânica retém os íons metálicos ( Fuchsman, 1980; Szalay, 1969).

Além de sua ação quelante, os ácidos húmicos seriam ainda capazes de reter quantidades apreciáveis de metais em sua estrutura por troca iônica (D'Avila et al, 1992).

Poots e MacKay (1980) também afirmam que a turfa atrai fortemente corantes básicos catiônicos devido aos grupos negativamente carregados presentes nos ácidos húmicos e fúlvicos e à extensa adsorção por troca que ocorre com os íons hidrogênio.

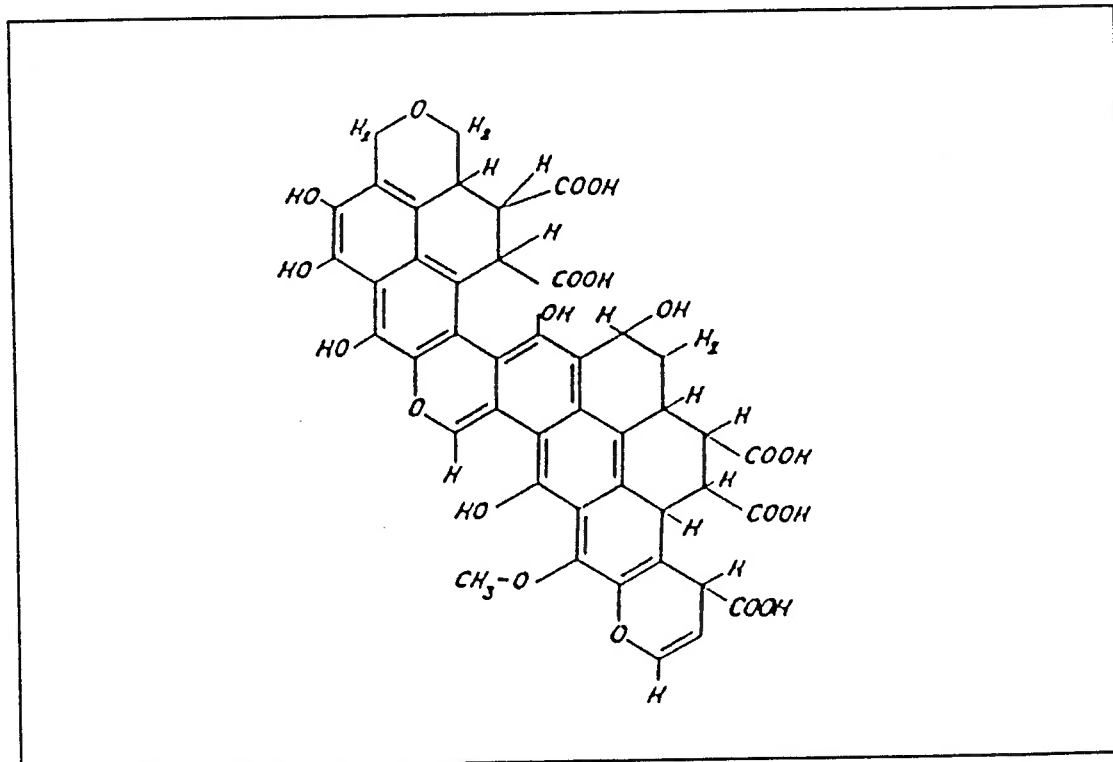
A estrutura e o comportamento da turfa são afetadas pelo pH do meio aquoso. Sobre esse aspecto, Couillard (Couillard, 1994) cita que :

i. Suspensões aquosas usualmente apresentam pH em torno de 4. Esse comentário pode ser conseqüência da presença dos grupos carboxílicos (  $pK = 4,7$  ) existentes na estrutura da turfa;



Fonte : Couillard, 1992 .

**Figura 3.1 - Estrutura da Lignina**



Fonte : Szalay, 1969

**Figura 3.2 - Estrutura dos Ácidos Húmicos**

ii. A turfa perderia suas propriedades quelantes abaixo de  $\text{pH} = 3$ . Muito provavelmente tal citação de Couillard estaria baseada em turfas onde fosse rara a ocorrência de grupos polares sulfônicos ( $\text{pK} = 1,8$ ). De fato, em  $\text{pH}$  inferior a 1,8 a estrutura da turfa, através dos ânions sulfonato ( $\text{SO}_3^-$ ), poderia ainda quelatar vários metais;

iii. Quando exposta a um meio fortemente alcalino ( $\text{pH} > 9$ ), a estrutura da turfa sofreria um aumento na solubilidade e conseqüente degradação. Tal observação poderia ser devida à formação de fenolato e de carboxilato do metal alcalino presente na solução.

Na formação da turfa, o processo de decomposição da matéria orgânica traz uma série de implicações práticas (Couillard, 1992; Fuchsman, 1980) :

i. A turfa em estágio inicial de decomposição apresenta estrutura mais fibrosa (semelhante à da celulose), implicando em maior grau de porosidade (até 95%) e área específica da ordem de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Tal estrutura lhe confere propriedades de escoamento e capacidade de retenção de particulados favoráveis ao seu uso como filtro em meio aquoso;

ii. À medida que avança o processo de sua decomposição, ocorre considerável aumento no conteúdo de ácidos húmicos e fúlvicos, assim como diminuição no teor de celulose. Tal transformação se traduz em perda da estrutura fibrosa, diminuição de área específica, porosidade e permeabilidade; sendo no entanto, compensada pelo aumento do poder de sorção, oriundo dos

constituintes de caráter ácido.

Com um poder calorífico que oscila entre 10.000 e 16.000 kJ/kg, a turfa sempre foi tradicionalmente empregada como combustível e atualmente tem sido utilizada como insumo agrícola/hortícola e matéria prima para a indústria química (Fuchsman, 1980; Revista Brasileira de Engenharia, 1986).

No Brasil, a turfa foi explorada como substitutivo do carvão mineral durante a segunda guerra mundial, tendo sido usada pela estrada de ferro Central do Brasil e em algumas fábricas do Rio de Janeiro e São Paulo (Abreu,1978). Sua aplicabilidade em substituição à lenha em fornos de cerâmica vermelha (Santos; Guedes, 1986), caldeiras e outros equipamentos térmicos ( D'Avila, 1987; Monteiro; Apparício, 1984; Monteiro,1984), também foram pesquisadas.

### **3.2 - Emprego da Turfa no Tratamento de Efluentes Aquosos**

A literatura corrente tem reportado várias aplicações da turfa no tratamento de efluentes (Chaney; Hundermann, 1979; Couillard, 1992 e 1994; Dissanayake; Weerasooriya, 1981; Lalancette; Coupal, 1972 e 1976; McLellan; Rock, 1986; Parkash; Brown, 1976; Rock et al., 1985; Viraraghavan; Ayyaswami, 1987; Wolf et al., 1977) :

i. Tratamento de despejos sanitários : efluentes do tratamento primário, secundário e terciário de esgotos municipais, domésticos e lixívia de aterro;



- ii. Purificação de rejeitos industriais: remoção de poluentes orgânicos, derramamento de óleo e remoção de metais pesados;
- iii. Filtro para gases tóxicos.

Estudos de revisão sobre o tema fornecem uma discussão detalhada e abrangente (Couillard, 1992 e 1994; McLellan; Rock, 1986; Viraraghavan; Ayyaswami, 1987). Nas tabelas 3.1 a 3.3, fez-se um resumo das pesquisas encetadas dando uma idéia do seu desenvolvimento temporal.

Os diversos trabalhos revistos demonstraram que a turfa foi eficiente no controle de poluentes aquosos, embora a aplicação em sistemas de grande escala tenha sido muito limitada. Ficaram evidenciadas as possibilidades potenciais de uso em sistemas de pequena escala, no tratamento de rejeitos sanitários e industriais.

Quanto ao uso de turfeiras naturais como sorvedouro dos rejeitos, foram questionados o desempenho a longo prazo e os efeitos sobre o nicho ecológico que elas representam (Pesavento, 1987).

Muitos sistemas de adsorção comerciais para tratamento de efluentes utilizam carvão ativado ou resina de troca iônica com bons resultados; mas se tornam restritivos pelo seu alto custo (Chaney; Hundermann, 1979).

Tabela 3.1 - Utilização de turfa na redução de poluentes orgânicos

Poluente Removido	Observações	Ano Publicação
Dieldrin	turfa mais eficiente que os solos	1968
Dieldrin	remoção em colunas de turfa de 88%	1979
Fenol	concentração 40 mg/l, 87% adsorvido	1972
Corantes têxteis (ácidos e básicos)	melhor para os corantes básicos	1972
Corante azul (ácido)	tempo de contato p/ remoção de 2 horas	1976
Corantes (ácido e básico; concentrado e rejeito)	análise econômica favoreceu a turfa versus o carvão ativado	1978
Gases (dimetilamina, NH <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S)	desodorizante, carvão superior à turfa	1974
Óleo	absorveu de 90 - 95% em derramamento	1972
Óleo	melhor turfa artificialmente seca	1976
DBO, N, P, STS	filtro para esgoto (despejo secundário)	1972 / 1976
Coliformes, N, P	tratamento terciário de esgoto	1975
Coliformes, DBO, N, P	efluente de fossa séptica - filtro de areia	1976
Coliformes, N, P	filtro turfa - areia	1982
Coliformes, DBO, N, P	efluente fossa séptica	1984
DBO, N, P	águas de leiteria, curral e pocilga	1984

Fonte:após,McLellan,Rock;1986

Tabela 3.2 - Utilização de turfa no tratamento de efluentes contendo metais pesados

Poluentes Removidos	Observações	Referência
Ag, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn, DBO e coloração	sistema de peneiras móveis de turfa	Lalancette e Coupal, 1972/ 1976
Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn, DBO, DQO, cor	escrubagem em matriz móvel de turfa ; reduções de 98 - 100 %	Leslie , 1974 (apud fonte)
Ti, Zr	aplicável à recuperação seletiva de metais	Parkash e Brown, 1976
Cd, Cu, Pb, Zn	a presença de Ca na turfa aumenta a remoção e na solução a diminui	Wolf et al., 1977
Cd	colunas de turfa de laboratório ; < 3µg/l na saída	Chaney e Hundermann, 1979
Cu	baixa adsorção se Na estiver presente	Dissanayake e Weerasooriya, 1981
Cd, Cr, Ni, Pb, Zn	ensaio de bancada com turfas chinesas; reduções de 20 - 100 %	Zhipei et al. , 1984 (apud fonte)
Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Pb, DBO	lixívia de aterro sanitário	Lidkea e Cameron , 1974/78 (apud fonte)
Pb, Cu, Fe, Zn	lixívia de aterro	Rock et al. , 1985

Fonte : após McLellan e Rock, 1986.

Tabela 3.3 - Utilização de turfeiras naturais no tratamento de águas residuais

Local	Descrição	Poluente	Redução, %	Obs.	Ano Ref.
Canadá (NWT)	Várzea Carex (juncos)	NH4-N P total	96 97	em operação durante 5 anos	1975
Finlândia	vala em turfeiras	P total N total DBO	80 80 95	tratam primário de esgoto desde 1957 (19 cidades)	1971
Hungria	turfeiras no Lago Balaton	P total N total K	99 96 40	metais pesados também foram retidos	1972 e 1980
Irlanda	manto de turfa	P total N total	70 79	valores médios durante 3 anos	1975
USA (Michigan)	turfeira (brejo de thuja)	NO3-NO2-N NH3-N P total dissolvido	99 77 95	estudo limitado aos nutrientes dissolvidos	1979
USA (Minnesota)	turfeira (white cedar)	Cu Ni	100 > 30	drenagem de pilhas de minério	1980

Fonte: MacLellan, Rock, 1986

A adequabilidade da turfa como um adsorvente natural, suportada por diversos estudos com diferentes tipos de efluentes, compara-se favoravelmente com outros adsorventes, tais como, resinas de troca iônica, carvão ativo, sílica e alumina e outros materiais naturais (Azab e Peterson, 1989; Chaney & Hundermann, 1979; Couillard, 1994; Viraraghavan e Ayyaswami, 1987). A turfa apresentou maior capacidade de adsorção em muitos casos e conforme ilustrado na tabela 3.4, um custo também mais favorável.

**Tabela 3.4 - Custo da Turfa e de Adsorventes Comerciais**

Adsorvente	Custo, US \$ / Kg *
Turfa	0,09
Resina Comercial	4,40 - 22,00
Carvão ativo vegetal	> 1,10

\* valores de 1991 , por Couillard (1994).

### 3.3 - Mecanismos de Adsorção

O processo de sorção<sup>1</sup> se estabelece no contato entre uma fase líquida (a solução a ser tratada) com uma fase sólida de superfície heterogênea (a turfa), que tem a propriedade de captar e reter seletivamente uma ou mais espécies químicas presentes inicialmente na solução. A adsorção é um fenômeno espontâneo e exotérmico, cuja energia envolvida é função da natureza do tipo de ligação estabelecida no processo.

<sup>1</sup> sorção é um termo genérico que engloba os fenômenos de adsorção e absorção de um soluto a partir de uma solução.

Várias teorias têm sido propostas para descrever e interpretar a adsorção de íons metálicos em superfícies sólidas. Tomando por base interações em superfícies hidroxiladas inorgânicas, Stum e colaboradores (1976, 1980; apud Salomons; Forstner, 1984), compilaram os seguintes mecanismos :

i. Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Graham, que considera a adsorção específica (interação metal/superfície ocorre por afinidade química, pontes de hidrogênio etc) e a não-específica (eletrostática);

ii. Modelo de troca-iônica, segundo o qual cátions são adsorvidos nos grupos hidroxilados da superfície em substituição aos prótons deslocados;

iii. Modelo da formação de complexo na superfície, onde os grupos hidroxilados da superfície são tratados de forma similar aos grupos funcionais dos polieletrólitos, ou seja, como espécies formadoras de complexos em solução.

Fazendo-se uma análise crítica dos enfoques apresentados, vê-se que o modelo de Gouy-Chapman, Stern, Graham interpreta a adsorção sob o ponto de vista físico-químico (muito adotado pela tecnologia mineral), enquanto os modelos de troca-iônica e de formação de complexos interpretam a adsorção sob um ponto de vista genuinamente químico (mais adequado para a hidrometalurgia).

### 3.3.1 - Adsorção de Metais na Interface Sólido/Líquido

Quando uma partícula sólida se encontra suspensa em meio aquoso, o limite entre as fases sólida e líquida é denominado interface sólido/líquido. Considerando que a porção líquida ("bulk") contenha uma determinada espécie química dissolvida (ion ou molécula), e que a concentração dessa espécie na interface sólido/líquido seja  $C_i$  e em solução (no "bulk") seja  $C_b$  ; o seu comportamento em relação à superfície pode ser definido por duas importantes condições (Parks, 1975) :

i. Quando  $C_i > C_b$  ; , há evidência de que a espécie química apresentou maior afinidade com a superfície do que com a solução e, como resultado, se concentrou na interface, gerando um excesso interfacial dessa espécie. A esse fenômeno se denomina adsorção positiva da espécie química na interface sólido/líquido;

ii. Quando  $C_i < C_b$  ; , há evidência de que a espécie química foi expulsa da interface ou então atraída com maior intensidade pela fase "bulk". Ocorrendo portanto, uma diminuição de sua presença na interface. O fenômeno é então denominado de adsorção negativa da espécie química.

A espécie química que adsorveu positivamente na interface sólido/líquido é denominada adsorvato, enquanto que o sólido cuja superfície com ela interagiu é denominado adsorvente.

O conceito de adsorção (positiva ou negativa) se aplica não só à interface sólido/líquido, mas também à interface líquido/líquido, líquido/gás e sólido/gás. Gibbs, modelou a adsorção na interface líquido/gás baseando-se nas idéias de excesso ou carência de espécies químicas na interface, se comparadas à sua concentração em solução.

O fato de uma espécie química adsorver positivamente em uma interface significa que ela desenvolveu algum tipo de interação com sítios dessa interface. Interações adsorvente/adsorvato podem ser de natureza diversas, como: atração eletrostática, pontes de hidrogênio, reação química, interação hidrofóbica etc. O conhecimento da natureza de uma interação permite avaliar sua intensidade. Na tabela 3.5, tem-se alguns valores típicos das energias envolvidas nas interações mais comuns e através delas pode-se verificar que a interação eletrostática é a mais fraca, enquanto a interação química é a que envolve maior energia (Parks, 1975).

**Tabela 3.5 – Tipos e energias das interações adsorvente/adsorvato.**

Tipo de Interação	Energia Envolvida, kJ/mol
Atração Eletrostática	< 20
Pontes de Hidrogênio	20 - 30
Química	> 40
Ligações Hidrofóbicas	1kT por grupo CH <sub>2</sub> presente

(\*) k é a constante de Boltzmann ( $1,38 \times 10^{-23}$  J/K) e T é a temperatura absoluta (K). Para uma espécie química com 12 carbonos na cadeia hidrocarbônica, a 25° C (298 K), tem-se uma energia da ordem de 29,7 kJ/mol.



Além da atração eletrostática constituir-se na interação mais fraca, também não possui nenhuma especificidade, isto é, um cátion (seja ele sódio, potássio ou outro metal) poderá ser atraído para uma interface carregada negativamente independente de sua natureza química, apenas como consequência de sua carga elétrica ser oposta à da superfície. Este tipo de interação é denominada de adsorção não-específica. Em virtude da baixa energia envolvida, conclui-se que ela seja facilmente reversível.

Energias de interação superiores a 20 kJ/mol, significa que o adsorvente apresenta maior afinidade pelo adsorvato, implicando em maior especificidade e irreversibilidade na interação. Este tipo de interação adsorvente/adsorvato é denominada adsorção específica.

A classificação da adsorção em específica e não-específica obedece a uma tendência de normalização iniciada por Parks (1975) e prontamente aceita na área da tecnologia mineral, como evidencia o grande número de publicações de autores como Fuerstenau (1976), Leja (1982), Somasundaran (1987) e colaboradores, que sempre a adotam em seus textos clássicos.

Pesquisadores com formação teórica básica em metalurgia extrativa ou engenharia química podem adotar outras sistemáticas de classificação dos tipos de adsorção.

Em recente revisão bibliográfica compilada por Rupp (1996) ou ainda nas contribuições de Weber (1985) ou Bernadin (1985), existe uma tendência

em adotar o termo adsorção física em contraposição à adsorção química :

i. Na adsorção física, as forças de ligação atuantes são as do tipo Van der Waals, interações dipolo–dipolo ou ion-dipolo, e pontes de hidrogênio; caracterizadas por uma baixa energia livre de adsorção, da ordem de 8 a 60 kJ/mol, reversibilidade e pequena seletividade;

ii. Na adsorção química, as interações adsorvente/adsorvato estariam ocorrendo através de ligações químicas, ou seja, com transformação das espécies químicas iniciais. Caracterizam-se por uma alta energia livre de adsorção, da ordem de 120 a 420 kJ/mol. Tal liberação de energia estaria associada a uma maior seletividade e irreversibilidade da adsorção.

Independente da classificação adotada (onde ocorre controvérsia na literatura ), existe consenso de que o fenômeno é complexo e sempre envolve um somatório de contribuições energéticas, de acordo com as expressões da energia livre de Gibbs, 3.1 e 3.2 :

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads. \text{ específica}} + \Delta G_{ads. \text{ não-específica}} \quad (3.1)$$

$$\Delta G_{ads} = \Delta G_{ads. \text{ física}} + \Delta G_{ads. \text{ química}} \quad (3.2)$$

Bernardin (1985), Boyd (1947) e Rupp (1996), dão ênfase à adsorção por troca-iônica. Para que esta ocorra é necessário que se estabeleça o seguinte fenômeno :

i. Dessorção de um adsorvato previamente retido na interface sólido/líquido ( $\text{Na}^+$ , por exemplo), motivada pela chegada de um segundo adsorvato ( $\text{Pb}^{2+}$ , por exemplo) com maior afinidade química pelos sítios ativos da interface (por exemplo,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ , se a resina for fenólica, ou  $\text{SO}_3^-$  se for sulfônica;  $\text{H}_2\text{SiO}_3/\text{H}_3\text{AlO}_3$  nas zeólitas). Julgando pela seletividade envolvida no fenômeno, tal tipo de adsorção possivelmente se enquadraria nas definições anteriores de adsorção química (Weber / Bernardim / Rupp), ou ainda adsorção específica (Fuerstenau, Parks).

A literatura corrente relata outro aspecto importante para a seletividade da adsorção de um cátion metálico na interface sólido/líquido; o raio de hidratação do cátion :

i. Boyd et al. (1947), estudando a adsorção por troca iônica de soluções eletrolíticas de metais em uma zeólita natural, concluíram que a seletividade da adsorção é principalmente governada pela carga e pelo raio de hidratação dos íons metálicos em solução. Quanto menor a energia livre de hidratação do cátion, maior a adsorção. Pontuaram entretanto, que uma exceção se faz para o íon hidrogênio, o qual pode ser adsorvido como  $\text{H}_3\text{O}^+$  ou simplesmente  $\text{H}^+$ , dependendo da força ácida ou básica do trocador ( adsorvente ). No caso de resinas sintéticas, onde grupos metileno sulfônico e/ou ácido sulfônico são os responsáveis pelas propriedades adsorptivas, o íon hidrogênio seria entre todos os cátions o mais fracamente adsorvido, em acentuado contraste com aquele observado no caso de adsorventes como as argilas, proteínas e outras substâncias similares. Desde que o íon hidrogênio em solução tem entre todos

os cátions monovalentes, a maior probabilidade de encontrar-se hidratado, concluíram que a espécie adsorvida pelo trocador iônico sintético seria o estável íon hidrônio,  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

ii. Stumm e Morgan (1991), afirmam que a adsorção de um cátion hidratado sobre uma superfície sólida polar, envolve a formação de um complexo de esfera externa (par iônico) entre ambos, seguida pela expulsão de uma molécula de água. A estabilidade do par iônico formado, depende principalmente da interação eletrostática, portanto, somente do número de carga do íon.

Reed e Matsumoto (1993) estudando a adsorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$  em carvões ativados comerciais com granulometria inferior a  $150 \mu\text{m}$ , observaram que a remoção do cádmio estava fortemente relacionada :

- i.  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (ponto de carga zero) do carvão;
- ii. As características ácido-base do adsorvente;
- iii. A relação carga da superfície versus  $\text{pH}$ ;
- iv. Ao tipo de sítios da superfície.

Enquanto, a área da superfície, parâmetro muito relevante na adsorção de compostos orgânicos, não pareceu ter grande influência na remoção de metais pesados.

Carvões ativos desenvolvem uma carga na superfície e exibem propriedades anfóteras quando colocados em água . O fenômeno é atribuído aos grupos funcionais presentes na superfície, tais como, fenol, carboxila, n-e-f-lactonas e quinona. Esses grupos, responsáveis pela coordenação e liberação de  $H^+$ , são também aceitos como responsáveis pela adsorção específica de íons metálicos. (Reed ; Matsumoto, 1993)

### **3.4 - Isotermas de Adsorção**

A adsorção de uma substância de uma fase líquida na superfície de uma fase sólida em um dado sistema, leva a uma distribuição termodinâmica da substância entre as duas fases quando o sistema alcança o equilíbrio; o qual é atingido quando nenhuma adsorção posterior ocorre.

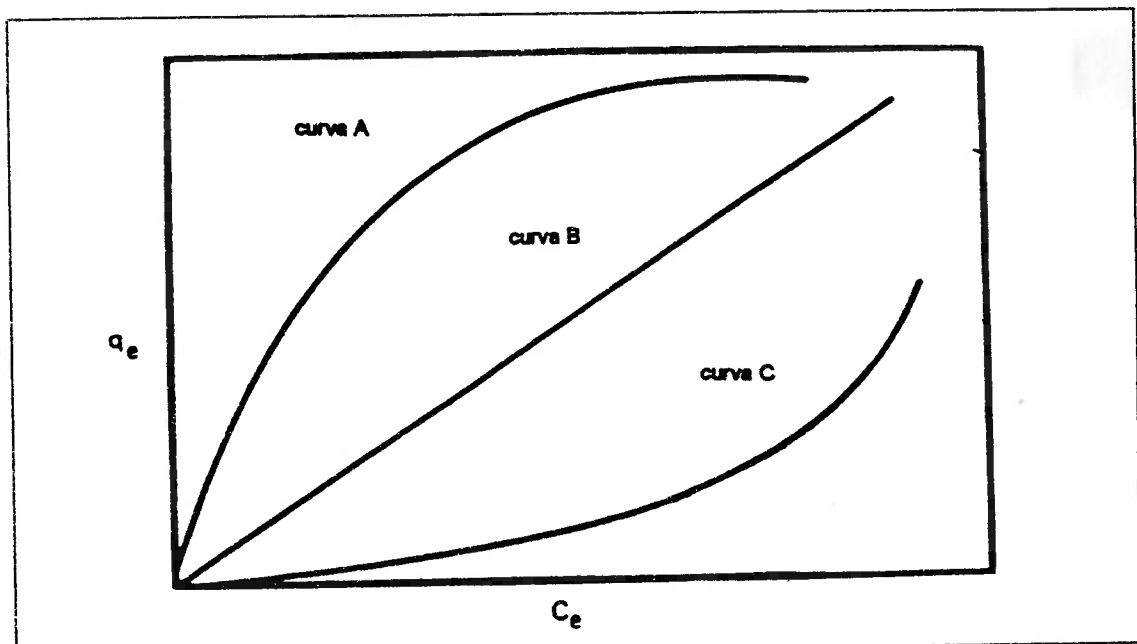
A forma usual de representar essa distribuição é expressar graficamente a quantidade de substância adsorvida por unidade de massa do adsorvente, como uma função da concentração residual de equilíbrio da substância remanescente na fase solução. Uma expressão desse tipo é chamada de isoterma de adsorção, desde que a temperatura do sistema seja mantida constante durante a adsorção. (Weber, 1985)

O fenômeno de extração de um metal por adsorção pode, portanto, ser quantificado através da construção de isotermas. Tais diagramas, além de permitirem uma quantificação do processo, são indicativos de alguns

fenômenos que o regem. Esses são ilustrados na figura 3.3, onde se pode destacar :

i. Os termos  $C_e$  e  $q_e$  , que representam as concentrações de equilíbrio do adsorvato nas fases solução e interface, respectivamente;

ii. Tipicamente,  $q_e$  constitui a quantidade de adsorvato por unidade de massa do sólido adsorvente; enquanto  $C_e$  representa a concentração residual do adsorvato em solução;



Fonte: Weber, 1985.

**Figura 3.3 - Curvas típicas de isoterma de adsorção**

iii. A curva do tipo A é característica de uma adsorção favorável, isto é, a quantidade de soluto que adsorve é sempre maior que a quantidade que

de sorve. Desse modo, o equilíbrio está deslocado no sentido da adsorção, ou ainda, o soluto tem preferência pela superfície;

iv. A curva do tipo C é característica de uma adsorção desfavorável, *mutatis mutandis*;

v. A curva do tipo B (mais apropriadamente uma reta) representa uma igualdade de partição do soluto entre solução e interface sólido / líquido;

vi. Processos de adsorção que exibem partição do soluto de acordo com a curva A são mais adequados para aplicações industriais em virtude de sua maior eficiência.

A quantificação do fenômeno de adsorção faz uso de modelos apropriados de isothermas. Brunauer et al. (1940) e Giles et al. (1965), postularam que pares ( $C_e$ ,  $q_e$ ) podem ser ajustados a cinco tipos padrões de isothermas :

Isoterma tipo I é caracterizada por um rápido incremento inicial de  $q_e$  à medida que aumenta a adsorção do adsorvato. A partir de determinada concentração de equilíbrio crítica ( $C_e$  crítica), observa-se uma tendência a um valor limite, isto é, a uma saturação da adsorção em uma monocamada. Essa isoterma espelha o modelo de Langmuir.

Isoterma tipo II é semelhante à tipo I, à exceção de admitir adsorção em multicamadas. Essa isoterma espelha o modelo de BET (Brunauer, Emmett, Teller, 1921), muito utilizado na determinação da área específica de sólidos através de adsorção gasosa de nitrogênio ou argônio. O modelo é apresentado na seção 4.9 , dentro da metodologia de determinação da área específica da turfa, enfocada no presente trabalho.

Isoterma tipo III é caracterizada por uma lenta adsorção inicial em virtude de uma interação pouco intensa entre adsorvente e adsorvato. À medida que aumenta a área ocupada, aumenta a adsorção em multicamadas.

Isotermas IV e V são apropriadas para modelar a adsorção de gases em sólidos, se ocorre condensação capilar. Estão, pois, fora do escopo deste trabalho.

### **3.4.1 - Isoterma de Langmuir**

A aplicação do modelo requer as seguintes condições de contorno (Weber,1985) :

- i. Os sítios ativos do adsorvente devem estar distribuídos homogeneamente sobre a interface;
- ii. Somente admite adsorção em monocamadas.



Sua expressão é dada pela equação 3.3 :

$$q_e = \frac{Q_o \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (3.3)$$

onde :

$q_e$  = quantidade do soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente, no equilíbrio, (mM/g ou mg/g);

$Q_o$  = capacidade máxima de adsorção, (mM/g ou mg/g);

$C_e$  = concentração residual do soluto na fase líquida, no equilíbrio, (mM/L) ou (mg/L);

$b$  = uma constante associada a entropia da adsorção, (L/mM ou L/mg).

A equação assume que a energia livre de adsorção independe da ocupação da superfície, prevendo a saturação da superfície sólida ( $q_e = Q_o$ ) com uma monocamada do adsorvato para altos valores da concentração  $C$ , e adsorção linear em baixos valores de  $C$ . Em geral,  $Q_o$  e  $b$  são funções do pH, da natureza do eletrólito e de sua força iônica (Reed; Matsumoto, 1993).

McKay e Porter (1997) reportam em seu estudo que a isoterma de Langmuir se adaptou à interação turfa/metals.

### 3.4.2 - Isoterma de Freundlich

Apesar do embasamento teórico dos modelos de Langmuir e BET, essas isotermas às vezes não descrevem de forma adequada os dados

experimentais. Sistemas reais costumam ser melhor representados pela isoterma de Freundlich; que foi originalmente introduzida como uma correlação empírica de dados experimentais (Weber, 1985).

O modelo se baseia em uma distribuição exponencial das energias dos sítios de adsorção (ou dos calores de adsorção), características de superfícies heterogêneas, indicando adsorção específica em sítios localizados na interface.

A expressão da isoterma é dada pela equação 3.4, ou na forma linear, pela equação 3.5 :

$$q_e = KC^{\frac{1}{n}} ; \quad (3.4)$$

$$\log(q_e) = \log K + \left(\frac{1}{n}\right) \log C ; \quad (3.5)$$

onde :  $q_e$  e  $C_e$ , possuem os mesmos significados do modelo anterior;  $K$  é a constante de Freundlich, sendo um indicador relativo da capacidade de adsorção; e  $1/n$  é indicativo da energia de adsorção, ou intensidade da interação adsorvente/adsorvato.

Se  $n < 1$ , a adsorção aumenta com a quantidade de soluto adsorvido, isto é, quanto mais soluto estiver fixado na superfície, mais favorável será a adsorção de soluto adicional. Este fato sugere que as interações laterais

adsorvato/adsorvato são tão ou mais importantes que as interações adsorvato/adsorvente.

Se  $n > 1$ , a adsorção diminui com o aumento da quantidade adsorvida. Este fenômeno sugere que a fixação do adsorvato na superfície depende primordialmente da interação adsorvente/adsorvato.

Se  $n = 1$ , todos os sítios na superfície são equivalentes. Nessa condição, a isoterma de Freundlich se torna matematicamente equivalente à de Langmuir se:  $Q_0$  tende ao infinito; ou  $b \ll 1$ .

Mais comum, porém, é a situação onde  $n > 1$ , caracterizada pelos seguintes fenômenos:

i. O adsorvato tem grande afinidade pelos sítios ativos da superfície do adsorvente;

ii. A adsorção é intensa para baixas concentrações de adsorvato, implicando em grande oferta de sítios da interface sólido/líquido disponíveis para a adsorção;

iii. À medida que a adsorção progride, ocorre em paralelo, uma diminuição da oferta de sítios ativos disponíveis. Como consequência, há uma estabilização da quantidade de adsorvato fixada na superfície.

O modelo de Freundlich normalmente é utilizado em intervalos delimitados dos dados experimentais e não prevê uma saturação da superfície sólida pelo adsorvato. Os efeitos da dupla camada elétrica e do caráter anfótero do adsorvente estão embutidos nos coeficientes K e n (Reed; Matsumoto, 1993).

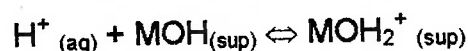
### 3.5 - Fenômeno Elétrico Interfacial

Quando um sólido entra em contato com uma solução aquosa ou, de modo mais abrangente, com um meio polar qualquer, cargas elétricas aparecem espontaneamente na região de contato entre o sólido e a solução, ou seja, na interface sólido/líquido (Leja, 1982).

O aparecimento espontâneo de cargas elétricas na interface sólido/líquido pode ser devido tanto a fatores estruturais inerentes ao sólido como decorrente de sua interação com o meio aquoso (Parks, 1975) :

i. Alguns filosilicatos possuem carga estrutural negativa como resultado de substituição isomórfica do cátion  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  nos tetraedros  $\text{SiO}_4$  ;

ii. Óxidos e silicatos desenvolvem carga elétrica interfacial quando suas superfícies se tornam hidroxiladas ao entrarem em contato com o meio aquoso. A hidroxila se comporta então como um ácido de Bronsted–Lowry, participando de reações de dissociação anfótera ou de hidrólise (como uma base), segundo o esquema:



Na primeira reação, tem-se o aparecimento de carga elétrica negativa na interface, enquanto a segunda, ilustra o aparecimento de carga positiva;

iii. No caso das turfas, a carga elétrica interfacial seria o resultado da dissociação de grupos funcionais polares de caráter ácido (carboxílico, fenólico etc) presentes em sua estrutura. (Kiehl, 1985; Stumm, 1992).

### 3.5.1 - Teoria da Dupla Camada Elétrica (Leja, 1982; Parks, 1975)

Sempre que for gerada uma camada de cargas elétricas na interface sólido/líquido, outra camada de sinal oposto aparecerá espontaneamente na solução, nas vizinhanças da primeira camada. Muito apropriadamente, o fenômeno é chamado de Dupla Camada Elétrica (DCE), o qual consiste em uma resposta do sistema para manter a eletroneutralidade do meio.

A dupla camada elétrica se constitui em:

i. Uma camada de íons de mesmo sinal que estão relativamente ligados à fase sólida, chamados de íons determinadores de potencial;

ii Uma quantidade equivalente de íons com carga oposta aos primeiros que se encontram dispersos no meio líquido e distribuídos próximos da interface sólido/líquido. Tais íons são chamados de contra-íons.

O modelo da DCE apareceu na segunda metade do século XIX e muito tem evoluído no decorrer dos anos, mais explicitamente:

#### **A - Modelo de Helmholtz (1879)**

Segundo Helmholtz, a DCE continha camadas compactas, como de um capacitor plano-paralelo: a primeira era constituída pela própria superfície carregada do sólido e a outra pelas cargas opostas situadas no líquido, a uma distância muito pequena da superfície sólida. O modelo se baseou na premissa errônea, de que a capacidade da DCE é constante e não depende do potencial. Os íons estariam fixos na interface.

#### **B - Modelo de Gouy - Chapman (1910)**

Esse modelo visualizou a DCE supondo que as cargas na fase líquida são pontuais e se movem livremente, formando uma "nuvem" de íons de carga oposta à existente na superfície. Tais cargas estão distribuídas segundo a teoria de Boltzmann e sujeitas à agitação térmica do meio. A grande contribuição dessa teoria foi a de delimitar a camada difusa ou camada de Gouy, na qual a concentração dos contra-íons presentes decresce progressivamente até que uma distribuição homogênea é atingida no seio da

solução (fase "bulk"). O tratamento quantitativo da DCE idealizado por este modelo se baseia nas seguintes premissas:

i. A superfície é supostamente plana, de extensão infinita e com cargas distribuídas de maneira uniforme;

ii. Os íons na parte difusa da camada são considerados como cargas puntiformes arranjadas de acordo com a distribuição de Boltzmann;

iii. O solvente influencia a DCE somente através de sua constante dielétrica, que tem o mesmo valor para todos os pontos da camada difusa (o que se sabe hoje, não ser uma verdade).

O modelo de Gouy e Chapman é baseado no balanço entre a força elétrica e a agitação térmica do meio; ou seja : a força elétrica, atrativa, procura manter os contra-íons na interface (mais precisamente na camada de Gouy), sob sua influência; enquanto a agitação térmica tende a dispersar os contra-íons na fase "bulk".

Apesar do caráter bastante inovador dessa teoria para a época, o modelo apresenta limitações muito importantes:

i. Somente é capaz de prever a adsorção não-específica de contra-íons;

ii. Os valores experimentais e teóricos da capacidade da DCE diferem, porque o modelo não considera as dimensões dos raios iônicos;

iii. Não explica a reversão de carga (variação no potencial eletrocinético) pela adsorção de íons que apresentem mesmo sinal que a interface;

iv. Não explica porque diferentes contra-íons de mesma valência produzem efeitos distintos sobre a DCE;

v. Somente se aplica a soluções suficientemente diluídas (concentração inferior ou igual a 0,1 N).

Apesar dessas restrições, o modelo legou um tratamento matemático para a DCE que permite realizar vários cálculos com razoável precisão quando somente uma adsorção não-específica está ocorrendo. A estrutura da DCE, bem como a variação de seu potencial elétrico, de acordo com os modelos de Helmholtz e o de Gouy–Chapman, estão representadas nas figuras 3.4 a e b, respectivamente.

### **C - Modelo de Stern.**

Trata-se de uma combinação dos dois modelos anteriores e postula que, por possuírem os íons certas dimensões finitas, conseqüentemente, seus centros iônicos não devem estar próximos ou ligados à superfície, a uma distância menor do que os raios iônicos. Stern também considerou a adsorção



específica de íons na interface sólido/líquido. Essa adsorção ocorreria à uma distância da superfície do sólido muito menor, se comparada com a da adsorção não-específica, prevista pelo modelo de Gouy–Chapman.

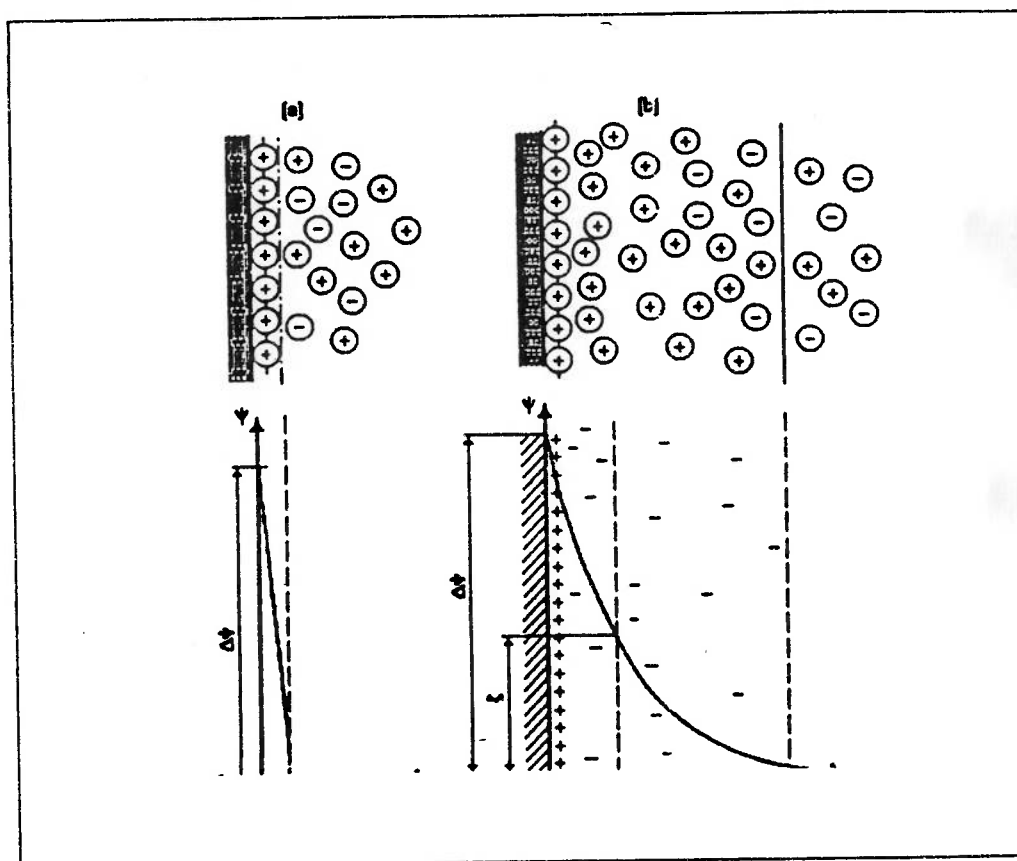


Figura 3.4 - Modelos da dupla camada elétrica. a) Modelo de Helmholtz; b) Modelo de Gouy–Chapman ;  $\Delta\Psi$  = diferença de potencial entre a superfície e a solução.

### C - Modelo Atual

É uma extensão do modelo de Stern. Considera a superfície do sólido recoberta inicialmente por moléculas de água, leito primário de hidratação, onde também ocorre a solvatação total ou parcial, dos íons presentes na DCE.

No caso de um sólido mergulhado em uma solução eletrolítica, para que a eletroneutralidade seja obtida, o excesso de carga existente na superfície do sólido pode ser exatamente neutralizado por uma carga equivalente de sinal oposto em solução.

Quando movidos apenas por interação eletrostática, os íons da solução podem aproximar-se do sólido somente até aonde o raio de solvatação permitir. O plano traçado pelo centro dos íons hidratados adsorvidos não especificamente, é conhecido como o Plano Externo de Helmholtz (PEH).

Quando espécies químicas se adsorvem especificamente, presume-se que as mesmas estejam em contato direto com a superfície. Desse modo, é necessário que primeiro tais espécies expulsem total ou parcialmente sua água de hidratação e se posicionem muito próximas à superfície. O plano que passa pelo centro dos íons desidratados adsorvidos especificamente, é conhecido como o Plano Interno de Helmholtz (PIH).

Quando ocorre adsorção específica, a DCE é idealizada como sendo composta por três regiões de carga:

- i. Carga superficial, original;
- ii. Carga adsorvida especificamente, representada pelos íons por cujo centro passa o Plano Interno de Helmholtz; e

iii. Carga da camada de Gouy (adsorvida não-especificamente).

Uma visualização do modelo atual da DCE é apresentada na figura 3.5.

### 3.5.2 Potencial Eletrocinético.

O acúmulo de cargas elétricas na interface sólido/líquido gera uma diferença de potencial entre a interface e a solução. Na superfície, tem-se um potencial  $\Psi_0$ , e a medida que a distância à superfície aumenta em direção à fase "bulk", o potencial decresce continuamente, até se tornar nulo a uma distância infinita ( $x$ ) da superfície.

Se o sólido se movimentar relativamente à fase aquosa, a DCE será dividida em duas regiões:

i. Uma região que se deslocará acompanhando o movimento relativo do sólido. O que significa que toda a matéria contida nessa região se encontrava sob total influência das forças existentes na interface;

ii. Outra região, que permanecerá estacionária sob influência da fase "bulk".

Entre uma camada que se move e outra que permanece estacionária sempre ocorrerá cisalhamento. O lugar geométrico que divide as duas regiões é denominado Plano de Cisalhamento.

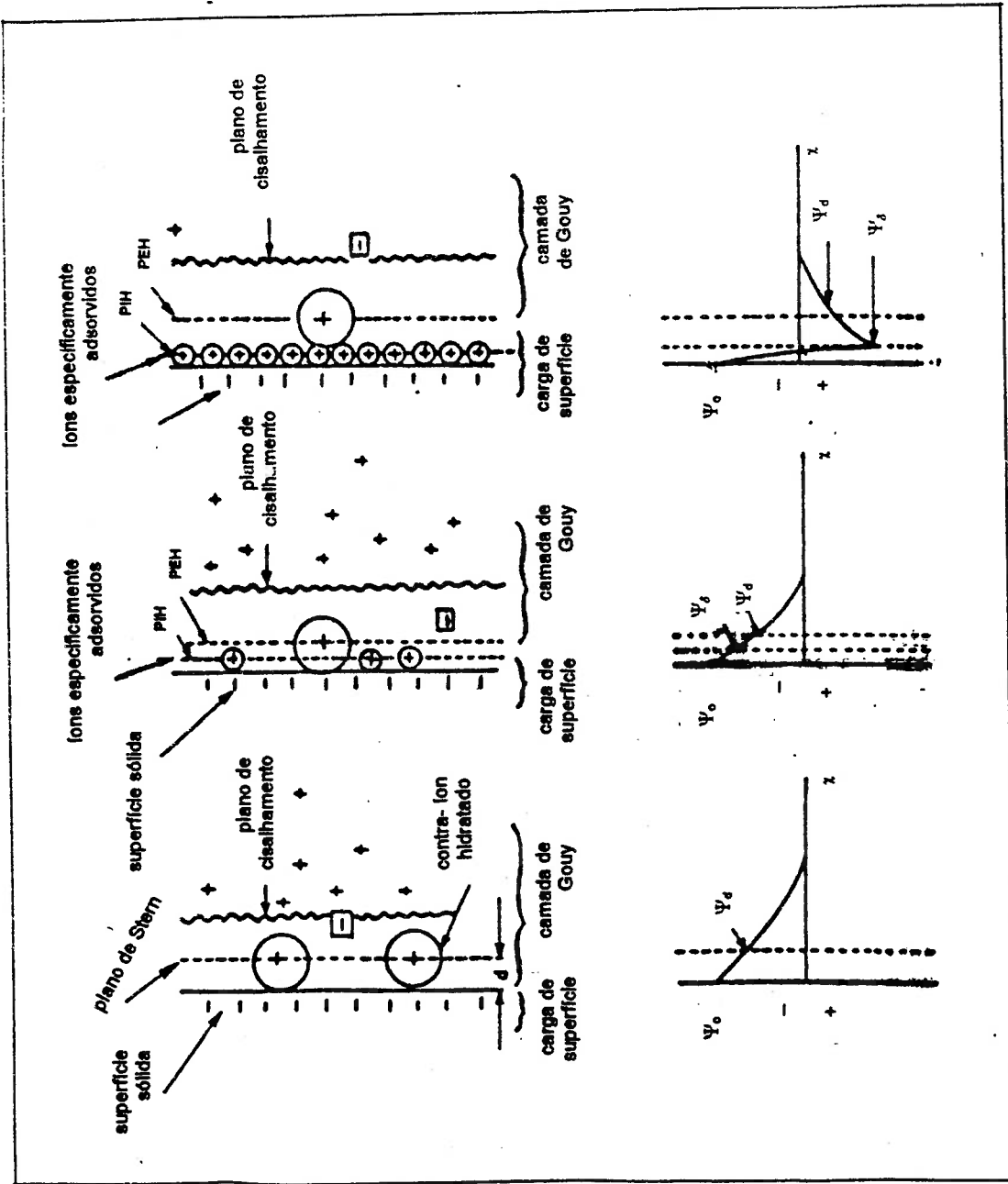


Figura 3.5. Modelo Atual da Dupla Camada Elétrica

O plano de cisalhamento é muito importante pois, a carga elétrica resultante nele existente, é a responsável pela geração de um potencial que pode ser determinado por uma grande variedade de métodos. O que justifica sua importância. O potencial elétrico medido no plano de cisalhamento é denominado Potencial Zeta ( $\Psi_z$ ). Se por um lado  $\Psi_z$  pode ser determinado, o potencial na superfície ( $\Psi_0$ ) somente pode ser estimado, através de cálculos baseados em modelos matemáticos.

Os métodos utilizados para determinação do potencial zeta são conhecidos como eletrocinéticos; e o mais aplicado é o da mobilidade eletroforética. O método consiste em utilizar partículas muito finas que são imersas em um meio eletrolítico de suporte (solução diluída de eletrólitos monovalentes do tipo NaCl, NaClO<sub>4</sub>, NaNO<sub>3</sub>, etc.). Na suspensão são introduzidos dois eletrodos, através dos quais se aplica uma diferença de potencial. Sob ação do campo elétrico criado na suspensão, as partículas deverão se mover:

i. Na direção do eletrodo positivo, caso apresentem carga resultante negativa em sua interface sólido/líquido;

ii. Na direção do eletrodo negativo, na situação reversa.

A velocidade com que as partículas se movimentam em direção a um dos eletrodos é denominada velocidade eletroforética ( $V_e$ ); se esta for dividida

pelo valor do gradiente do potencial externo (G) aplicado, se obtém a mobilidade eletroforética (Me), em unidades  $m^2s^{-1}V^{-1}$ .

$$Me = (Ve / G) \quad (3.6)$$

O potencial zeta pode então ser calculado através de equações, a partir dos valores da mobilidade eletroforética. As três equações empregadas, de Hückel, de Smoluchowski e de Henry, são variações da equação geral dada pela expressão (3.7) :

$$Me = [(2/3) (\Psi_z \varepsilon / \eta)] f(ka), \quad (3.7)$$

Me = mobilidade eletroforética, ( $m^2/v.s$ );

$\Psi_z$  = potencial eletrocinético ou potencial Zeta, (V);

$\varepsilon$  = permissividade elétrica ou constante dielétrica do meio, (F/m);

$\eta$  = viscosidade dinâmica do meio, (kg/s.m); e

$f(ka)$  = fator dependente do produto ka, onde k é o comprimento recíproco de Debye-Hückel e a é o raio das partículas cuja mobilidade foi medida.

Se  $ka < 0,5$ , f é calculado através da expressão:

$$f = 1 + [(ka)^2 / 16] - [5(ka)^3 / 48] - [(ka)^4 / 96], \quad (3.8)$$

e a equação 3.7 é chamada Equação de Hückel.

Se  $0,5 < ka < 100$ ,  $f$  é obtido pela expressão:

$$f = 1,5 - [9 / (2ka)] + \{75 / [2(ka)^2]\} - [330 / (ka)^3] , \quad (3.9)$$

e a equação 3.7 é chamada Equação de Henry.

Quando  $ka \geq 100$ , então  $f = 1,5$ , o que faz com que a equação 3.7 seja denominada Equação de Smoluchowski.

Portanto, o valor do produto  $ka$  é que determinará qual das equações acima é a mais adequada ao sistema, para se converter a mobilidade eletroforética em potencial Zeta.

### 3.5.3. Íons Determinadores de Potencial.

Os íons que se adsorvem especificamente na interface sólido/líquido são capazes de aumentar, diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta de uma partícula, e ainda, o que é mais importante, reverter o sinal de Zeta. Tais íons são denominados Íons Determinadores de Potencial (IDP).

Por outro lado, os íons que adsorvem na interface sólido/líquido por adsorção não-específica, podem apenas diminuir e zerar a magnitude do potencial Zeta. Tais íons são denominados eletrólitos indiferentes. Eles diminuem e/ou zeram a magnitude de Zeta por dois mecanismos:

i. Adsorvem como contra-íons na interface, para manter a neutralidade elétrica do meio;

ii. Aumentam a força iônica, comprimindo a DCE e, como consequência, diminuindo a magnitude de Zeta.

Quanto maior for a concentração de íons em solução, maior será a força iônica do meio, e como consequência, menor será a espessura da DCE (Camada de Gouy).

Os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , oriundos da ionização da água, constituem IDP para a maior parte dos sólidos existentes. Na maioria dos sistemas partículas/meio aquoso existe uma certa concentração particular de íons hidrogênio  $[H^+]$  para a qual o módulo de Zeta é nulo ( $\Psi_z = 0$ ). Tal concentração especial de IDP é denominada Ponto Iso-Elétrico (PIE).

Da mesma forma, existe uma determinada concentração de IDP na qual o potencial de superfície é nulo ( $\Psi_0 = 0$ ). A essa concentração particular chama-se PCZ (Ponto de Carga Zero).

A importância do PCZ e do PIE está relacionada ao sinal da carga de superfície, a qual é fundamental para o estudo da adsorção de outros íons presentes em solução, principalmente aqueles que possuem carga oposta à superfície e funcionam como contra-íons para manter a neutralidade.



Na ausência de adsorção específica o PCZ e o PIE são coincidentes, pois se  $\Psi_0$  é nulo, o  $\Psi_z$  também será (a recíproca não é verdadeira).

### 3.6 -. Adsorção química turfa/metals pesados

A interação específica metais pesados / turfa poderia ser prevista, ou mesmo explicada, pelo comportamento químico das espécies metálicas em solução aquosa.

As interações estabelecidas entre os íons metálicos e os sítios reativos da superfície do adsorvente, são sempre interpretadas como se estas estivessem ocorrendo com ambas as espécies em solução. Dessa forma as propriedades e comportamento químico, tanto dos grupos funcionais orgânicos como dos metais em solução (que são bem conhecidas), são aplicadas à interação adsorvato/adsorvente.

#### A) Caráter 'hard' e "soft"

As interações químicas que ocorrem em meio aquoso entre os íons metálicos e as espécies na interface do adsorvente, seguem um padrão geral estabelecido pelas afinidades químicas entre ácidos de Lewis (receptores de elétrons) e bases de Lewis (doadores de elétrons). Essas interações ocorrem por meio de reações coordenativas (Merian, 1991), que se caracterizam :

i. O termo coordenação (ou formação de complexo) designa qualquer combinação de cátions (ácidos de Lewis) com ânions (ou moléculas), contendo no mínimo um par de elétrons livre (bases de Lewis);

ii. As reações coordenativas podem ser de origem eletrostática, covalente ou uma mistura de ambas, e os ânions (ou moléculas) que participam dessas ligações, são chamados de ligantes (doadores de elétrons);

iii. Os íons metálicos (bem como o próton  $H^+$ ) são ácidos de Lewis porque possuem um orbital vazio para aceitar um par de elétrons cedido pelo ligante (base de Lewis);

iv. A tendência à formação de complexos aumenta com a capacidade do cátion em capturar elétrons (aumento do potencial de ionização do metal) e com a diminuição da eletronegatividade do ligante (aumento da tendência a doar elétrons);

v. A afinidade química espelha o equilíbrio energético que favorece a reação de coordenação do metal com um ligante :  $Mi + Lj \Leftrightarrow MiLj$  ;

As espécies  $Mi$  e  $Lj$  , mais atuantes no meio ambiente aquático são, respectivamente, o íon hidrônio ( $H_3O^+$ ) e o íon hidroxila ( $-OH^-$ ).

São exemplos de sítios reativos para as reações coordenativas com os íons metálicos :

- a) em superfícies minerais: óxidos hidratados e aluminossilicatos;
- b) em superfícies orgânicas: grupos funcionais (os que contêm hidroxila; carbonila, carboxila e sulfônico);

Uma classificação dos íons metálicos em ácidos de Lewis "hard" e "soft", foi estabelecida por Pearson (1963, apud Merian, 1991), e um esquema ilustrativo é mostrado na tabela 3.6. A classificação espelha as afinidades relativas entre as espécies iônicas.

Tabela 3.6 - Classificação de Pearson dos cátions metálicos em ácidos de Lewis "hard" e "soft".<sup>1</sup>

	Hard	Transição	Soft
Cátions :	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , Mn <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , (H <sup>+</sup> ) etc.	Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup> etc.	Ag <sup>+</sup> , Au <sup>+</sup> , Ga <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> etc.
Sequência de estabilidade qualitativa :	dos cátions : $\propto (Z/r)$  dos ligantes: OH <sup>-</sup> > RO <sup>-</sup> > RCO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	dos cátions: Mn <sup>2+</sup> < Fe <sup>2+</sup> < Zn <sup>2+</sup> < Cu <sup>2+</sup>	dos ligantes: O <sup>-</sup> S > N > O
Preferência pelo átomo ligante :	O >> S		S >> O

Fonte: adaptação resumida ilustrativa, após Stumm; Morgan, 1991.

Como entre o caráter "hard" e "soft", existem cátions (transição) que são variações graduais entre uma classe e outra; Pearson generalizou sua

<sup>1</sup>O conceito soft/hard está associado com a facilidade de deformação das camadas ou nuvens eletrônicas dos íons ante a presença de outras espécies químicas. A polaridade de um íon é definida por esse comportamento.

classificação para diversos sistemas de espécies ácido/base de Lewis, resumindo-a em duas regras básicas :

1.- Equilíbrio : ácidos "hard" , preferem se associar com bases "hard"; e ácidos "soft" , com bases "soft".

2 - Cinética : ácidos "hard" reagem rapidamente com bases "hard"; e ácidos "soft" com bases "soft".

Os conceitos "hard" e "soft" exprimem a polaridade do cátion, quanto mais soft mais polar, logo quanto mais "hard" menos polar.

#### B) Constante de hidrólise

Quando um íon metálico se encontra dissolvido em uma solução aquosa, algumas assertivas se aplicam (Stum;Morgan,1991; Raspor,1991) :

i. estará circundado por moléculas de água (dentro de uma esfera de hidratação), como um aquo-íon ( por exemplo,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  );

ii. Para estabelecer reações de coordenação com um ligante ("electron donors") o íon deverá perder sua camada de hidratação. A velocidade de desidratação é determinada pela constante de hidrólise ( $K_d$ ); e quanto maior  $K_d$ , mais reativo em relação ao ligante o íon será;

iii. A constante de hidrólise também está condicionada ao pH do sistema.

### C) Formação de complexos na superfície

Ao serem estabelecidas entre o cátion e a superfície, as reações coordenativas podem ser diferenciadas (Stumm, 1992; Stumm;Morgan,1991):

i. Em complexo de esfera externa e de esfera interna;

ii. Os complexos de esfera externa seriam estabelecidos por ligações eletrostáticas. De onde se deduz que seriam facilmente reversíveis;

iii. Os complexos de esfera interna, implicariam em interações similares às covalentes. O que equivale a dizer, com tendência à irreversibilidade.

Observa-se que os conceitos acima se equivalem aos de adsorção específica (caso iii ) e adsorção não-específica (caso ii) .

## 4 – Materiais e Métodos

A ênfase deste trabalho repousa no estudo e interpretação das interações dos íons metálicos Pb e Zn com uma turfa fluminense bastante degradada, que levam à captura e retenção desses cátions a partir de uma solução aquosa ácida.

Considerando-se a variedade de turfas existentes, a caracterização física, química e mineralógica da turfa em estudo, impõem-se como fundamental. Um dos fatores que dificulta a comparação e extrapolação de pesquisas veiculadas na literatura repousa justamente na falta de individualização das turfas enfocadas.

Para a investigação física e química, os ensaios analíticos específicos para materiais carbonáceos, para solos, e a espectroscopia de infravermelho, foram aplicados. Na determinação constitucional, identificação mineralógica e estrutural, técnicas instrumentais de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, microsonda eletrônica e raios-X foram empregadas; e na textura, a adsorção de nitrogênio por BET.

A investigação dos mecanismos da interação turfa-cátions metálicos foi realizada sob o enfoque químico e o eletrostático, através de ensaios de adsorção e medidas de mobilidade eletroforética/potencial Zeta .

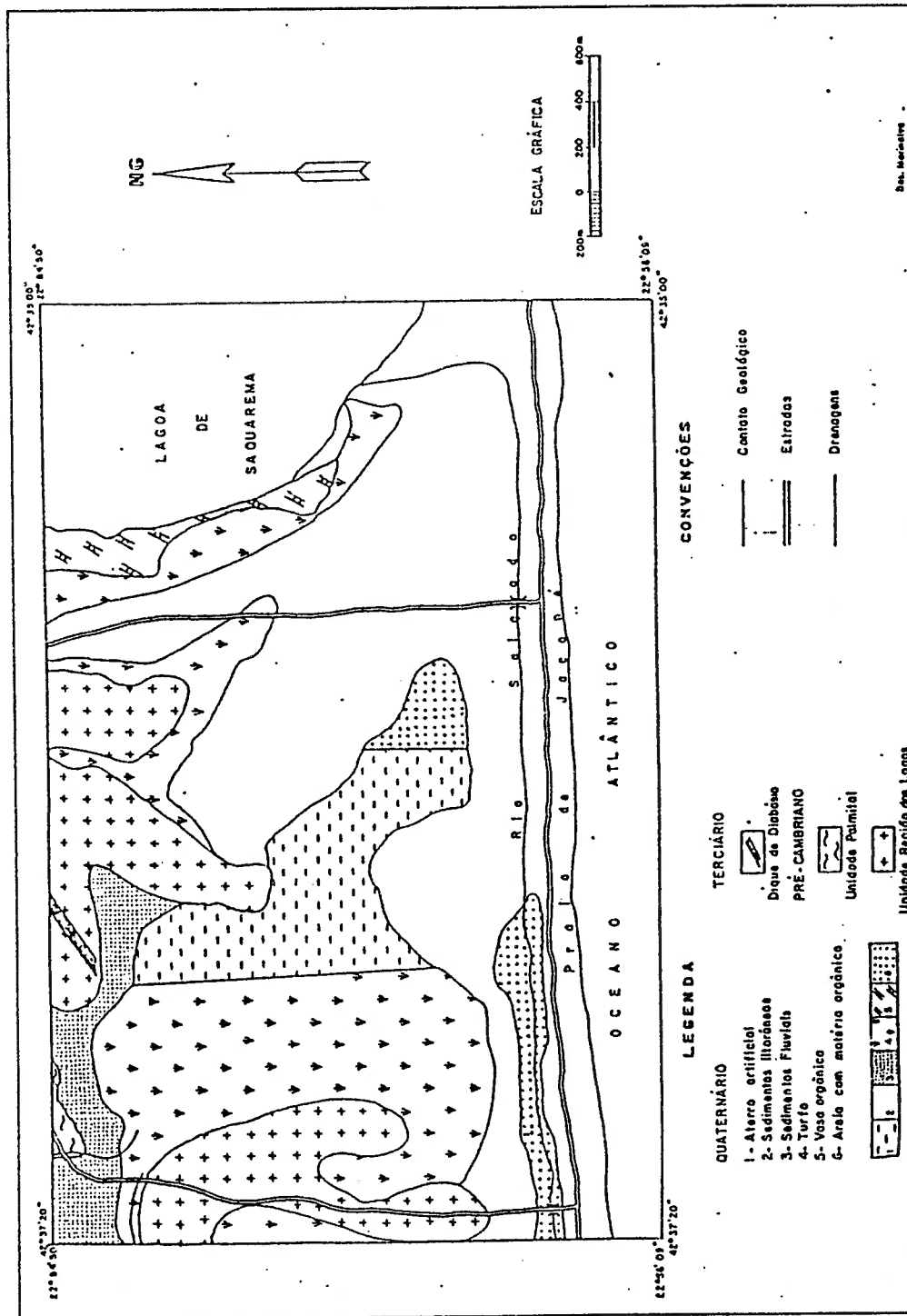
#### **4.1 – A Amostra de Turfa**

A turfa em estudo é proveniente da localidade de Jaconé, município de Saquarema - RJ, situando-se as turfeiras próximas ao ambiente marinho, com vegetação de superfície predominante do tipo samambaia; espessura da camada oscilando de 1 a 2 metros e áreas de ocorrência da ordem de 2½ km<sup>2</sup>. Um mapa geológico ilustrativo da região onde foi colhida a turfa, pode ser observado na figura 4.1 (Santos ; Correia, 1986).

A turfa foi submetida à secagem ao ar livre por um período de dez dias, seguida pela secagem em estufa com recirculação de ar, a 60 °C, até atingir a umidade de equilíbrio. O material seco foi homogeneizado em pilhas alongadas e posteriormente quarteado em pilhas cônicas, para retirada de alíquotas representativas destinadas à realização de análises e ensaios.

#### **4.2 - Determinação Qualitativa do Grau de Decomposição (GDT)**

A primeira observação em campo do estado físico-químico da turfa, diz respeito ao grau que o conteúdo fibroso das plantas da turfeira se decompôs em sólidos amorfos (partículas finas e não fibrosas). A avaliação qualitativa do grau de decomposição, ou humificação da turfa, pode ser feita pelo Sistema de Classificação de Von Post, que distingue dez graus numa escala de humificação, H1 a H10, reproduzido na tabela 4.1 (Fuchsman, 1980).



Fonte : Santos, Correia, 1986.

Figura 4.1 - Mapa geológico da área de turfeiras em Jaconé



Tabela 4.1 - Classificação da turfa pela escala de humificação de Von Post

Valor de humificação	Aspecto da água eliminada	Aspecto do resíduo restante
H1	limpa incolor	estrutura característica de plantas
H2	parda amarelada	resíduos de plantas identificáveis
H3	parda e turva	resíduos de plantas, sem lodo
H4	parda e muito turva	visíveis porções lodosas
H5	parda, muito turva, com alguns pedaços de turfa	lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis
H6	1/3 da turfa se perde com a água	muito lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis
H7	metade da turfa se perde com a água	muito lodoso, resíduos de plantas ainda identificáveis
H8	2/3 da turfa se perdem com a água	somente raízes, madeira e fibras grossas
H9	9/10 da turfa se perdem com a água	somente uns poucos e isolados resíduos de plantas
H10	toda a massa escoá da mão	não deixa resíduos

Fonte : Fuchsman, 1980; Kiehl, 1985.

O método consiste em tomar-se um punhado de turfa fresca, com sua umidade natural, apertando-a fortemente e observar seu comportamento, ou seja, o aspecto da água expelida e do resíduo retido, associando-o com a escala de classificação. Segundo Kiehl (1985), o numeral do índice expressa em percentagem o grau de humificação do material; por exemplo, H8 significa que 80% da turfa se encontra decomposta.

O sistema apesar de um tanto subjetivo é também muito prático, sendo adotado em países europeus (principalmente na Alemanha, Finlândia e Suécia)

e soviéticos. Geralmente as turfas com baixo índice são direcionadas ao uso agrícola e as de alto valor para fins industriais (Kiehl, 1985). Uma associação, entre diferentes terminologias de descrição do estado de decomposição de turfas, pode ser estabelecida com a escala de Von Post (Fuchsman, 1980) :

Von Post	alemã	soviética
H1 - H5	"white peat"	0 - 25% de decomposição
H6 - H10	"black peat"	25 - 60% de decomposição

O ensaio com a turfa de Jaconé foi realizado com a amostra como recebida, recém coletada da turfeira.

#### **4.3 - Análise Granulométrica**

Uma série de peneiras nacionais, marca Granutest, com atributos obedecendo as da série US Standard, foram utilizadas para os ensaios de análise granulométrica a seco e a úmido.

#### **4.4 - Análises Imediata, Elementar e das Cinzas**

Foram adotadas as normas da ABNT (NBR 8290 a 8299) e ensaios específicos para material carbonáceo (Karr Jr.,1978).

#### **4.5 – Análise por Espectrografia Óptica de Emissão**

A técnica consiste na excitação dos elementos químicos contidos na amostra pela queima em alta temperatura, gerada por um arco de grafita. Ao retornarem aos seus estados energéticos padrão, os elementos emitem uma banda de radiação característica, que é registrada em uma emulsão fotográfica. Comparando-se o filme contendo os registros das radiações a padrões espectrograficamente puros, pode-se identificar os elementos químicos presentes. Essa técnica propicia uma varredura qualitativa e semi-quantitativa dos constituintes inorgânicos da amostra.

Na análise da turfa foi utilizado um espectrógrafo óptico de emissão modelo Jarrel - Ash, operando com contagem Ebert 3,4 m e 15.000 ranhuras/polegada, e limites inferiores de detecção de 10% e 1ppm. Na determinação semi-quantitativa um padrão de Fe foi usado como referência para ajuste do filme. Foram empregadas 10 mg de turfa misturadas a 20 mg de grafita (Ultracarbon), para aumentar a excitação. A granulometria usual da amostra é abaixo de 44  $\mu\text{m}$ .

#### **4.6 - Determinação da Capacidade de Troca Catiônica ( CTC)**

A CTC da turfa foi determinada pela metodologia padrão para solos (ABNT/EMBRAPA, 1979), sendo realizada pelo laboratório de análises do Centro de Pesquisas Pedológicas da Embrapa - RJ.

A capacidade de troca do solo é uma medida da proporção das substâncias coloidais presentes, cujas superfícies podem funcionar como

trocadores catiônicos. Os cátions originalmente fixados são deslocados por ions hidrogênio disponíveis no meio aquoso em alta concentração, pela adição de ácido (HCl). Os cátions deslocados são analisados em solução por espectrometria de absorção atômica.

#### 4.7 - Análise por Difração de Raios-X

Esta técnica permite identificar a presença de constituintes cristalinos em uma amostra, fazendo uso do fenômeno da difração bidirecional ocasionada pela incidência de um feixe de raios-X sobre um plano de átomos. Utilizando-se dois ou mais planos de átomos para incidência do feixe e aplicando-se a Lei de Bragg :  $n \lambda = 2d \sin\theta$  ; sendo  $n$  (número de ordem da difração),  $\lambda$  (comprimento de onda da radiação monocromática) e  $\theta$  (ângulo entre o plano e o feixe incidente), conhecidos na análise; calcula-se  $d$  - distâncias interplanares, características para cada espécie de cristal, que vai permitir sua identificação.

Na análise da turfa se utilizou um difratômetro automatizado, com um cristal de grafita curvo monocromático. O anodo rotativo gerador de raios-x operou com radiação  $\alpha$  CuK a 55 kV, 180 mA, busca de  $5 - 90^\circ$  , com incrementos de  $0,05^\circ$  e velocidade de  $10^\circ / \text{min}$ . em  $2\theta$  . O software "Jade"<sup>1</sup> foi empregado para eliminação do background e identificação dos picos e o

---

<sup>1</sup> Dr Quinten Johnson, MDI, Califórnia

programa Fein-Marquart "μ-PDSM" \*\* para a pesquisa/localização e identificação mineral.

Foram analisadas duas amostras : uma de turfa cominuída manualmente e moída em gral de porcelana mecânico para uma granulometria inferior a 44 μm ; e o resíduo, após pirólise instantânea a 500 °C, da duplicata dessa amostra.

#### 4.8 - Análise por Microscopia Eletrônica

Fez-se uso dessa técnica para se obter além da caracterização dos constituintes inorgânicos, liberados ou embebidos na matriz orgânica, a identificação da geometria espacial da rede de fibras constituintes da turfa, e a presença ou não de minerais retidos ou participantes, nessa malha orgânica.

Duas amostras de turfa preparadas de formas distintas, foram analisadas:

a) uma fração da amostra global parcialmente cominuída e alguns pedaços maiores escolhidos, preparadas como seção polida para a análise mineralógica;

b) uma fração da amostra destinada aos ensaios de adsorção, em seu estado natural (< 590μm), para a análise morfológica orgânica. Ambas as

---

\*\* Dr Sary Marquart, Lab Data Systems, Califórnia

amostras foram recobertas antes da análise, com uma fina camada de ouro fundido em um metalizador, para aumentar a condutividade .

A técnica da seção polida consiste no encapsulamento da amostra em resina transparente, dentro de pequenos anéis metálicos; e posterior polimento da face do disco obtido para exposição da superfície.

A análise das seções polidas iniciou-se com o exame ao microscópio óptico seguida por microscopia eletrônica de varredura - MEV , empregando-se um microscópio JEOL 820 e uma microsonda JEOL 733, equipados com um Sistema de Dispersão de Energia - EDS, usado para identificação mineral. Os sistemas foram operados a 20 kV com radiação de corrente entre 5 e 10 nA.

A amostra b) foi submetida somente a MEV, nas mesmas condições.

#### **4.9 - Análise por Espectrometria de Infravermelho**

À radiação de calor invisível com comprimento de onda entre 1-100  $\mu\text{m}$ , que segue as mesmas leis da reflexão e da refração da luz visível, é denominada de infravermelho. Situando-se no espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das microondas; sendo o intervalo mais adequado para análise orgânica entre os números de onda  $4.000 - 666 \text{ cm}^{-1}$  (2,5 - 15  $\mu\text{m}$ ) .

Uma molécula orgânica ao absorver uma radiação infravermelho (IV) a transforma em energia vibracional, à qual se seguem transformações de

energia rotacional, fazendo com que o espectro de vibração molecular apareça na forma de bandas em vez de linhas. Como os espectros são específicos para cada tipo de substância, a comparação com aqueles catalogados na literatura, permite a identificação da estrutura molecular do composto e pode ainda fornecer uma estimativa semi-quantitativa.

No espectrograma as posições das bandas são indicadas pelo comprimento de onda ( $\lambda$ , em  $\mu\text{m}$ ) ou pelo número de onda ( $\nu$ , em  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo  $\nu = 10^{-4} \times \frac{1}{\lambda}$ ; enquanto a intensidade da banda se expressa em transmitância (T) ou em unidades de absorbância (A),  $A = \log_{10}(1/T)$ .

A amostra de turfa foi preparada para análise pelo método de prensagem em disco, o qual é precedido pela pulverização da turfa em gral de ágata junto com brometo de potássio. Na obtenção da pastilha, foi empregada cerca de 1 g de turfa seca e 100 mg de KBr, sob pressão de 70 - 100  $\text{N/mm}^2$ , por cerca de 3 a 4 min. O equipamento utilizado na análise foi um espectrofotômetro da Perkin Elmer.

#### 4.10 - Determinação da área específica (BET)

Para caracterizar a textura da superfície da turfa, fez-se uso do fenômeno físico de adsorção gasosa sobre uma superfície sólida. A quantificação do volume de um gás inerte ( $\text{N}_2$ ) adsorvido na turfa, a temperatura constante, em função da pressão relativa do gás ( $P/P_0$ ), permite

obter uma isoterma de adsorção, que expressará de forma característica a textura da superfície. O formato da curva encontrado, entre os seis tipos usuais, indicará a espécie de poro presente (micro, meso ou macro) e a capacidade total de adsorção gasosa (volume de poros). A partir dos valores da isoterma obtida, calcula-se a área da superfície específica, ou área superficial multiponto, fazendo uso da equação de BET (Brunauer; Emmett; Teller) ( Yunes, s.d. ).

A equação de BET se exprime na forma linearizada como :

$$\frac{P_i/P_o}{V_i(1 - P_i/P_o)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} (P_i/P_o) ; \quad (4.1)$$

onde :

$P_o$  = pressão de saturação do gás ( $N_2$ ) ;

$(P_i/P_o)$  = pressão relativa, a uma dada pressão  $P_i$ ;

$V_i$  = volume adsorvido (ml/g), em  $(P_i/P_o)$  ;

$V_m$  = capacidade da monocamada (ml/g) ; e

$C = k \left( \frac{\Delta E}{RT} \right)$  , uma constante, função do calor de adsorção.

Obtem-se do gráfico linear :  $V_m = 1/$  (inclinação + interceptação) e

$C =$  (inclinação/interceptação) + 1; e a área superficial pode então ser calculada

pela equação 4.2 :



$$A(\text{m}^2/\text{g}) = V_m(\text{ml}/\text{g}) \times f(\text{m}^2/\text{ml}) ; \quad (4.2)$$

sendo  $f$  um fator constante :

$$f = \frac{6,023 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol} \times 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{moléculas}}{22,414 \text{ ml/mol}} . \quad (4.3)$$

Na realização da análise foi utilizado um equipamento da Micromeritics - ASAP 2010, V. 2.00 ; totalmente automatizado; operando com gás  $\text{N}_2$  , a uma temperatura de 77,35 K , e massa de turfa de 0,9360 g. Antes da análise, a amostra de turfa permaneceu sob vácuo durante 20 h seguidas, a uma temperatura de 55 °C, dentro do próprio equipamento.

#### 4.11 - Ensaio de Adsorção em Turfa

Para os ensaios de adsorção a turfa foi classificada abaixo de 590  $\mu\text{m}$  ; sendo a fração acima cominuída manualmente para ser incorporada à amostra. Massas variáveis de turfa foram empregadas nos ensaios, propiciando concentrações em solução no intervalo de 10 a 170 g/L .

Os ensaios foram realizados em escala de laboratório, com dois diferentes tipos de efluentes :

- a) soluções sintéticas dos cátions chumbo e zinco; e
- b) efluente natural de uma mineração de carvão (SC).

#### 4.11.1 - Com Soluções Sintéticas

As soluções contendo os íons chumbo e zinco foram preparadas a partir de seus sais de nitrato, pureza analítica ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  da Baker e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  da Vetec), dissolvidos em água destilada e deionizada. De soluções-mãe de ambos os metais, em volume de 2 litros, foram retiradas todas as alíquotas para o estudo, mesmo quando preparando e usando soluções mais diluídas ou mistas.

A concentração inicial dos íons em solução foi fixada em torno de 150 ppm (mg/L) para englobar as variações encontradas em efluentes de mineração e industriais. A determinação da concentração do metal em solução foi realizada por espectrometria de emissão de plasma em todos os ensaios.

Os ensaios foram realizados em batelada, sendo a agitação do meio promovida em um disco giratório vertical (agitador em disco). Este possuía uma velocidade radial de 5 rpm e capacidade para seis tubos de ensaio em formato especial, com capacidade volumétrica de  $100 \text{ cm}^3$  cada. Os tubos eram acoplados radialmente ao disco, propiciando uma agitação da solução por tombamento e inversão.

A massa de turfa pesada em balança analítica era colocada no tubo e adicionado um volume medido de solução do metal, variando entre  $30$  e  $60 \text{ cm}^3$  e mantendo a relação massa de turfa/volume de solução desejada. Os frascos eram manualmente agitados para homogeneização e fixados ao disco giratório.

Após atingir o período de adsorção pretendido, os tubos eram centrifugados a 1500 rpm durante cerca de 10 minutos. Aliquotas para análise eram retiradas do líquido sobrenadante e filtradas em seringas com filtro de membrana milipore de 0,45  $\mu\text{m}$ . O teor do metal retido na turfa era calculado pela diferença entre a concentração inicial e a residual dos íons em solução.

Todos os ensaios se realizaram a temperatura ambiente, considerada como constante. A variação observada foi de 28 - 30  $^{\circ}\text{C}$ .

#### **4.11.2 - Com Efluente de Mina de Carvão**

A solução natural empregada no ensaio de adsorção em turfa, foi uma amostra resultante de infiltração e percolação de bacia de decantação dos rejeitos da Usina de Mineração de Carvão Cooperminas localizada em Forquilha, na Micro-Região de Criciúma - SC.

A amostra e sua análise foram gentilmente cedidas pela Cooperminas. A caracterização da amostra quanto a presença e concentração dos metais, foi realizada por espectrometria de absorção atômica, e se encontra reproduzida na tabela 4.1 . Na tabela foi incluído o valor máximo de concentração dos metais permitido para deságüe (M máx.), definido por Resolução do CONAMA. Observa-se que o efluente necessita apenas de um tratamento de polimento, para redução do teor de ferro, mangânes, zinco e correção de pH.

Tabela 4.1 - Análise da amostra do efluente de mineração de carvão

Amostra, teor em mg/L	Efluente de mineração	M <sub>máx.</sub> (CONAMA)
Arsênio	0,009	0,5
Cádmio	0,010	0,2
Chumbo	< 0,05	0,5
Cobre	0,29	1,0
Ferro total	386,0	15,0
Fe <sup>+2</sup>	370,0	15,0
Manganês	10,50	1,0
Mercúrio	< 0,002	nd
Selênio	< 0,005	nd
Zinco	5,97	5,0
pH	2,49	5 - 9

Os ensaios de sorção em turfa foram realizados em béqueres, com agitação magnética e a temperatura ambiente. A concentração empregada da turfa em solução foi de 50 g/L e o volume de efluente de 300 cm<sup>3</sup>, em seu pH original. O tempo de contato turfa/efluente foi de 180 min., com amostragens periódicas da solução, a cada 60 min.

Os ensaios de adsorção foram realizados no Núcleo de Pesquisas Ambientais da Universidade do Extremo Sul Catarinense, Criciúma-SC.

#### 4.12 - Medidas de Mobilidade Eletroforética / Potencial Zeta

Os conceitos e a técnica utilizados na realização das medidas de mobilidade eletroforética e determinação de potencial Zeta foram previamente abordados no item 3.5.2 deste trabalho.

Nas determinações empregou-se um equipamento totalmente automatizado, modelo ZetaMaster (PCS v1.23) da Malvern Instruments, nas condições operacionais padrão (Malvern, 1994).

Em todos os ensaios a turfa foi previamente cominuída em gral para uma granulometria inferior a 37  $\mu\text{m}$ , sendo colocada em solução do eletrólito cerca de 3 a 4 h antes das determinações. Como requer a técnica, as suspensões aquosas de turfa eram muito diluídas. Os ajustes de pH, quando necessários, foram feitos no momento da medida pela adição de soluções básicas, 0,01 e 0,1M de NaOH, ou ácida, HNO<sub>3</sub> 0,1M.

Condições dos ensaios :

a) determinações em função da variação do pH do meio.

Foram executados três ensaios para determinação do potencial zeta da turfa em função do pH do meio aquoso; sem e com a presença dos cátions chumbo e zinco, como detalhados na tabela 4.2.

b) determinações em pH constante e concentração crescente dos cátions metálicos em solução.

Para a determinação do potencial Zeta da turfa na presença do cátion  $Pb^{2+}$  e do  $Zn^{2+}$ , separadamente, as concentrações molares iônicas das soluções aquosas empregadas para ambos, foram :  $10^{-4}$  ,  $10^{-3}$  ,  $10^{-2}$  e  $10^{-1}$  M ; preparadas a partir dos seus sais de nitrato, de forma semelhante ao procedimento a). Como eletrólito de suporte permaneceu o nitrato de sódio em igual concentração, e o pH do meio foi mantido entre 2,7 - 3,0 .

Tabela 4.2 - Ensaios para determinação do potencial Zeta da turfa em função do eletrólito e do pH do meio.

Parâmetros	1	2	3
solução do eletrólito :	H <sub>2</sub> O deionizada	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 10 <sup>-3</sup> M	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O 10 <sup>-3</sup> M
concentração iônica :		Pb <sup>2+</sup> 0,68 · 10 <sup>-3</sup> M	Zn <sup>2+</sup> 1,63 · 10 <sup>-3</sup> M
eletrólito de suporte :	NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M	NaNO <sub>3</sub> 10 <sup>-3</sup> M
pH original :	3,58	3,02	3,25
temperatura da célula (°C) :	24,6	25,4 - 26,4	25,0

## 5 – Resultados e Discussão

### 5-1 – Caracterização da Amostra de Turfa

A amostra de turfa fresca, recém coletada da turfeira, apresentava o elevado teor de umidade (74% em massa) que lhe é característico e aspecto bastante pastoso (lodoso). Submetida ao ensaio de Von Post (GDT) para determinação do grau de humificação (ou degradação), foi classificada como H8 - H9, o que expressa um alto grau de decomposição e metamorfose dos constituintes originais.

Após secagem, os torrões aglomerados formados eram facilmente desintegrados com as mãos, obtendo-se um material bastante pulverulento de cor negra; sendo a umidade de equilíbrio de 10 %.

A análise granulométrica a úmido (tabela 5.1), demonstra que 43% da massa da amostra é composta de partículas com diâmetro inferior a 74  $\mu\text{m}$ ; fato este que também espelha o seu GDT. Quanto mais avançada a decomposição, mais fina e de coloração negra mais intensa se torna a turfa, como consequência da presença dominante da fração de constituintes húmicos.

Na preparação da amostra seca para os ensaios de adsorção, três frações distintas foram observadas

i. Fração grosseira ( > 590  $\mu\text{m}$  ), que se apresentava dura, resistente à cominuição e rica em quartzo \*;

ii. Fração média, com granulometria compreendida entre 590 e 74  $\mu\text{m}$ , que se apresentou parcialmente fibrosa;

iii. Fração fina, com granulometria inferior a 74 $\mu\text{m}$ , de coloração negra; boa dispersão em água, menor ocorrência de quartzo \*.

**Tabela 5.1 - Classificação Granulométrica a Úmido \***

Peneira	$\mu\text{m}$	Retida	Acumulada	Passante
+ 28	590	29,9	29,9	70,1
+ 65	210	17,8	47,7	52,3
+ 100	149	4,61	52,3	47,7
+ 150	105	2,73	55,0	45,0
+ 200	74	2,19	57,2	42,8
+ 400	37	24,2	81,4	18,6
- 400	37	18,6	100,0	—

\* Valores expressos em % mássica, base seca

As características físico-químicas da turfa constam na tabela 5.2, onde se observa um pH ácido nas condições naturais e um teor relativamente baixo de cinzas quando comparado a outras turfas brasileiras (Kiehl, 1985;

\* Observação em lupa binocular



Tabela 5.2 - Características físico-químicas da turfa

Base como recebida	
Classificação de Von Post, H	8 - 9
pH	3,5
Densidade aparente, kg/m <sup>3</sup>	960
Umidade total, %	74,0
Base seca	%
Umidade de equilíbrio	10,0
Carbono fixo	33,3
Matérias voláteis	63,7
Cinzas	3,0
Teor médio de óleo (1)	10,0
Constituição média das cinzas: (2)	
SiO <sub>2</sub>	54,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,3
CaO	3,53
MgO	4,27
K <sub>2</sub> O	0,80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,34
SO <sub>4</sub> =	5,43
Outros	10,58

(1) método Fischer ; realizado com amostra de turfa representativa de uma área maior da turfeira (Santos; Correia, 1986);

(2) norma ABNT, idem (1).

Martins,1982). Suas características gerais apontam para uma turfa bem degradada de qualidade superior :

- i. Alto conteúdo de materiais húmicos, inferido através do seu GDT;
- ii. Baixo conteúdo de cinzas que lhe confere maior teor de matéria orgânica.

A constituição das cinzas pode ser avaliada através dos resultados apresentados nas tabelas 5.2 e 5.3. Nota-se na tabela 5.2, que os silicatos e aluminatos respondem por 66% do peso da amostra de cinzas, equivalente a 1,98% da massa de turfa. Outros constituintes inorgânicos que se destacam são:  $Fe_2O_3$ ,  $SO_4$ ,  $MgO$  e  $CaO$ . Observa-se que na tabela 5.3, entre os elementos menores, Ti, Ba e Mn se sobressaem acima dos limites de detecção do método analítico adotado (espectrografia óptica de emissão).

A presença de constituintes inorgânicos poderia sugerir a necessidade de uma pré-lixiviação da turfa para que o fenômeno da adsorção fosse melhor observado. Tal procedimento não foi adotado, visto que testar a aplicabilidade da turfa em seu estado natural é uma premissa básica, para a minimização de custos.

Na determinação da CTC da amostra de turfa foi dado o enfoque analítico empregado na avaliação de solos, a qual assume que a quantidade total de cátions trocáveis corresponde à capacidade de troca do solo. Solos minerais exibem valores de CTC entre 15 e 40 cmol/kg; enquanto solos

**Tabela 5.3 -Análise espectrográfica óptica semi-quantitativa da turfa**

Elemento	%	Elemento	%
Si	~ 10	Mg ( 0,02 )	0,2
Al	~ 3	Ca ( 0,05 )	0,5
Fe ( 0,05 )	0,3	Ti ( 0,002 )	0,03
Elemento	ppm	Elemento	ppm
Ag ( 0,5 )	0,5	Nb ( 10 )	10
B ( 10 )	L	Pb ( 10 )	10
Ba ( 20 )	100	Sc ( 5 )	N
Cr ( 10 )	L	Sr ( 100 )	100
Cu ( 5 )	5	V ( 10 )	10
La ( 20 )	L	Y ( 10 )	L
Mn ( 10 )	150	Zr ( 10 )	10

Observações :

- 1) Os valores entre parênteses indicam os limites inferiores de detecção do elemento ;
- 2) L = valor inferior ao limite de detecção ;
- 3) N = não detectável ;
- 4) granulometria da amostra, < 37  $\mu$ m.
- 5) todos os resultados em base mássica.

Tabela 5.4 - Resultados da determinação da CTC da turfa

Matéria Orgânica %	pH	Cmol <sub>c</sub> /kg							
		Al <sup>+++</sup>	H <sup>+</sup> + Al <sup>+++</sup>	H <sup>+</sup>	Ca <sup>++</sup> + Mg <sup>++</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	S	T (CTC)
65,3	3,5	17,7	43,6	25,9	1,5 + 7,5	0,89	0,18	10,1	53,7

Observações :

- 1) Cmol<sub>c</sub>/kg = centímol de carga por quilograma de turfa seca (é equivalente a mEq/100g ,em desuso);
- 2) H<sup>+</sup> + Al<sup>+++</sup> , expressam a acidez hidrolítica total da amostra;
- 3) S , corresponde à soma dos valores das bases trocáveis (Ca<sup>++</sup> + Mg<sup>++</sup> + Na<sup>+</sup> + K<sup>+</sup> ) fixadas nos colóides com carga negativa da turfa;
- 4) T , expressa a CTC e corresponde à soma dos valores de S + H + Al;
- 5) V ( % ) = 18,8 = (S/T) x 100, é uma medida das substâncias básicas trocáveis.

fortemente húmicos chegam a 300 cmol/kg. ( Rump; Krist, 1988) Os resultados obtidos para a turfa estão dispostos na tabela 5.4.

Verifica-se que a CTC total da amostra apresentou um valor de 53,7 cmol/kg, que constitui o somatório das bases trocáveis (10,1 cmol/kg) com os ácidos trocáveis (43,6 cmol/kg). De acordo com o critério de Rump e Krist , a turfa em estudo estaria em uma faixa intermediária entre os solos minerais e os fortemente húmicos.

O espectro de infravermelho obtido para a turfa de Jaconé é exibido no Anexo A (figura A.1); onde se inclui para comparação, espectros catalogados (Mare; Beutelspacher, 1976) para turfas com grau de decomposição similares.

Nota-se uma grande concordância entre as bandas de absorção mais características da turfa preta ( "black peat" ) e as da turfa de Jaconé. A turfa preta seria pela designação alemã, aquela situada entre os índices de humificação H6 e H10 de Von Post; enquanto a turfa de Jaconé estaria entre o H8 e H9, o que explica a similaridade encontrada e auxilia na identificação das bandas do espectro em estudo.

Uma interpretação expedita das bandas de absorção mais importantes apresentadas na figura A.1 (b) encontra-se na tabela 5.5, de onde se infere que a superfície da turfa é composta de : anéis aromáticos, aos quais se ligam grupos polares carbonila, carboxila, éteres, sulfóxidos, sulfinicos; sulfônicos, além da presença de hidroxila, tanto nas estruturas fenólicas (Ar-OH) como nos álcoois (R-OH).

Uma listagem completa dos números de onda das bandas de absorção e respectivas transmitâncias do espectro da turfa, é apresentada no Anexo A.

**Tabela 5.5 - Bandas de absorção no infravermelho da turfa de Jaconé**

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Interpretação	Identificação
1700	ácidos carbônicos e cetonas	C=O
1718	ácidos carboxílicos e cetonas	C=O
1623	(ácid.húmicos) núcleos fenílicos (estruturas aromáticas)	C=C
1419	álcoóis	OH
1030	grupos hidroxílicos e éter da celulose	C-O
1616/1507/1465	grupos fenílicos/ aromáticos (lignina/ác.húmicos)	φ-C=C
1517	alifáticos (lignina)	-C-H
1647 - 1550	ions carboxilatos	—COO <sup>-</sup>
1036	sulfóxidos	R-S=O
1091	ácidos sulfínicos	R-SOOH
1236/1036; 696-598	ácidos sulfônicos	—SOO-OH

Fontes consultadas : Falk;Smith,1963; Kinney; Doucelt,1958; Mare,1976; Schwartz; Asfeld,1963; Smith,1963; Smith; Lorimer, 1964; Ziechmann,1964; Tan,1977.

As regiões com número de ondas em 1300 /1419-1387 / 1236-1091μm, por serem comuns às absorções dos grupos sulfônicos/sulfóxidos; álcoois e fenóis; e silicatos, podem suscitar dúvidas nas interpretações. No presente estudo, elas foram dirimidas por absorções em outras regiões (sulfônico ; álcoois e fenóis; sobretudo em 1809-1662 μm) ou outras técnicas analíticas (silicatos).

A presença dos grupos polares apresentados na tabela 5.5, confirma que os principais constituintes orgânicos da turfa são : lignina, ácidos húmicos,

fúlvicos, quinona e celulose; além dos íons sulfonato ( $-\text{SO}_3^-$ ) e carboxilato ( $-\text{COO}^-$ ).

A análise da textura da superfície física da turfa foi realizada pelo método de BET e os resultados obtidos são apresentados na tabela 5.6 .

Da observação dos dados, conclui-se que a turfa em estudo é um material não poroso, exibindo em sua superfície irregular, mesoporos com diâmetro médio de 171,1 nm, e possuindo uma área específica de apenas 0,919 m<sup>2</sup>/g.

**Tabela 5.6 - Análise da superfície física da turfa**

Área Específica	m <sup>2</sup> /g
área específica (BET)	0,9191
área específica cumulativa (BJH) (dos poros entre 0,1 e 300 nm)*	1,1142
Volume de Poro	cm <sup>3</sup> /g
volume total de poros (BET) (com diâmetro inferior a 137 nm)	0,0039
volume cumulativo de poros (BJH) (com diâmetro entre 0,1 e 300 nm)	0,0052
Tamanho de Poro	nm
diâmetro médio de poro (BET)	171,11
diâmetro médio de poro (BJH)	184,75

\* 1 nm = 10 Å

A análise por Raios-X revelou uma turfa predominantemente amorfa, tendo sido identificados picos referentes aos minerais grafita e goethita na turfa e de quartzo no resíduo. O difratograma obtido se encontra no Anexo A .

Dos resultados de microscopia óptica/eletrônica acoplada com sistema de dispersão de energia para detecção de elementos químicos (MEV/EDS), destaca-se :

i. A turfa possui uma ampla gama de constituintes inorgânicos; sendo em ordem de abundância relativa por minerais : quartzo ( $\text{SiO}_2$ ), ortoclásio ( $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ); anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ); albita ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ); goethita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); silicato de Ca-Fe-Mg (indeterminado); pirita ( $\text{FeS}_2$ ); magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ); rutilo ( $\text{TiO}_2$ ); ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ); zircônio ( $\text{ZrSiO}_4$ ) e apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ).

ii. Esses minerais se encontravam principalmente liberados; enquanto quartzo, o constituinte inorgânico predominante, se apresentou freqüentemente, como pequenos grãos encapsulados pela matéria orgânica;

iii. A matéria orgânica da turfa exibiu grande variabilidade : no tamanho e aspecto das partículas, no grau de metamorfismo e em sua constituição. Foi detectada a presença em quantidades significativas, de enxofre e, menos expressivas, de alumínio e cálcio; raramente a de ferro;

iv. O teor de carbono mostrou-se maior nas partículas mais finas, as mais degradadas e de aspecto aglomerado. A presença de CaS foi identificada nesse tipo de partícula (a presença de sulfeto pode ser indicativa de um estágio



de degradação mais avançado, quando predomina um ambiente redutor na turfeira);

v. As partículas maiores exibiram aspectos de uma estrutura lenhosa e remanescentes de celulose. O tamanho das partículas observadas variou entre 100  $\mu\text{m}$  e 0,1  $\text{\AA}$  (0,01 nm).

Algumas microfotografias e espectros associados, podem ser observados no Anexo A .

Observando-se as microfotografias das partículas de turfa, constata-se uma grande heterogeneidade de tamanho, textura e estágio de decomposição. Encontrando-se desde a grafita (evidenciada no difratograma da figura A 2) a remanescentes da madeira, com visível estrutura celulósica (Anexo A).

Fazendo-se um paralelo entre a estrutura da turfa, seus constituintes e ainda sua CTC, verifica-se que a amostra apresenta similitude de comportamento ora com solos orgânicos turfosos (húmicos), ora com materiais de maior grau de carbonificação ("brown coal" ,linhito).

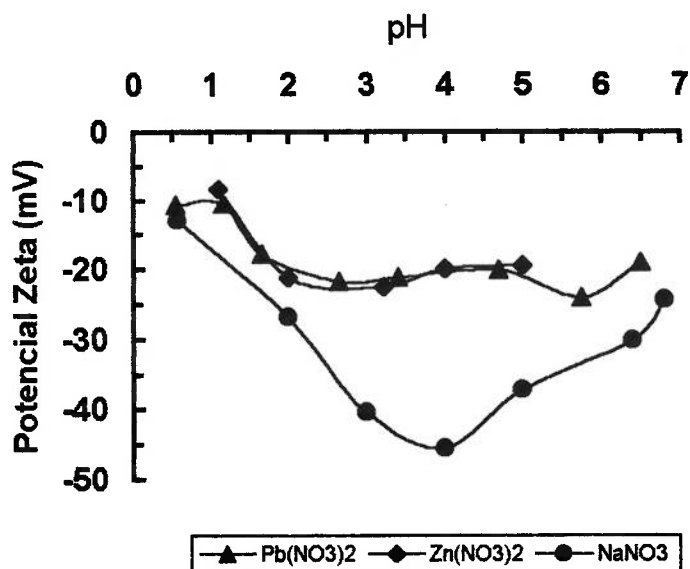
## 5.2 – Medidas de mobilidade eletroforética / potencial Zeta

Realizando medidas de mobilidade eletroforética/potencial Zeta versus pH, com amostras de turfa exibindo granulometria inferior a  $37\mu\text{m}$  ( - 400 USBS), na presença dos eletrólitos  $\text{NaNO}_3$  (de suporte),  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , obteve-se os resultados ilustrados na figura 5.2, onde se observa :

i. As partículas de turfa, na ausência dos íons metálicos  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , apresentaram potencial Zeta variando entre  $-10$  e  $-50$  mV em todo o intervalo de pH testado ( $0,5 < \text{pH} < 7,0$ ). O máximo valor absoluto encontrado para o potencial Zeta, ocorreu em  $\text{pH} = 4$  ;

ii. Na presença dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ , o potencial Zeta das partículas permaneceu negativo, contudo apresentando, nítida redução em sua magnitude, que permaneceu no intervalo entre 5 e 25 mV.

A carga negativa encontrada na interface turfa/solução, poderia ser explicada pela dissociação/ionização dos grupos polares orgânicos, identificados em sua estrutura por técnica de espectroscopia no infravermelho (seção 5.1) : carboxila, sulfônico etc. Dando segmento a este raciocínio, tem-se algumas considerações teóricas a fazer sobre o papel desempenhado pelo íon  $\text{H}^+$  na geração de carga na interface turfa/solução :

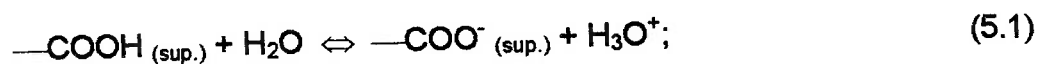


**Figura 5.2** - Potencial Zeta da turfa em solução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  em função do pH ; concentração dos eletrólitos:  $1,09 \cdot 10^{-3}$  M de nitrato de chumbo ( $0,68 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$ ) e  $7,42 \cdot 10^{-3}$  M de nitrato de zinco ( $1,63 \cdot 10^{-3}$  M  $\text{Zn}^{2+}$ ); eletrólito de suporte  $\text{NaNO}_3$   $10^{-3}$  M.

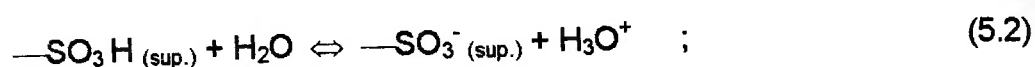
i. Pela definição de Parks (1975), íons determinadores de potencial de um sólido seriam aqueles capazes de reverter o sinal do potencial Zeta das partículas desse sólido. Para isto, teriam que se adsorver na interface sólido/líquido, via adsorção específica. Através da figura 5.2, se verifica que o próton  $\text{H}^+$ , em concentração tão alta quanto 0,3 M ( em  $\text{pH} = 0,5$ ) não foi capaz de reverter o sinal do potencial Zeta das partículas de turfa de negativo para positivo;

ii. Por outro lado, partindo do princípio de que as partículas de turfa exibem em sua superfície os citados grupos polares orgânicos, a geração de

cargas obedeceria às reações de dissociação/ionização em meio aquoso desses grupos; exemplificando para a carboxila :



ou ainda, para o grupo sulfônico, gerando o ion sulfonato :



sendo que, em ambas as reações, as partículas de turfa somente poderiam exibir, carga negativa (advinda da presença das espécies  $\text{—COO}^-_{(sup.)}$  e  $\text{—SO}_3^-_{(sup.)}$ ) ou carga nula (advinda da presença dos grupos polares na forma não-ionizada  $\text{—COOH}_{(sup.)}$  e  $\text{—SO}_3\text{H}_{(sup.)}$ ).

iii. Conforme explicado no item (ii), o cátion hidrogênio interage quimicamente com os grupos polares carboxila e/ou sulfonato e, conseqüentemente, estaria ancorado na superfície da turfa através de adsorção específica. Apesar desta especificidade, e em virtude das particularidades de comportamento ácido/base dos citados grupos da interface turfa/solução, o cátion  $\text{H}^+$ , não reverteu a carga da turfa. O conceito de Parks (1975), adotado por Leja, Fuerstenau, Somasundaran e outros grandes pesquisadores vinculados à tecnologia mineral, certamente deveria ser aplicado aos sítios ativos existentes na superfície dos minerais. Tal conceito não poderia ser generalizado para substâncias orgânicas, como é o caso da turfa.

No que diz respeito ao comportamento das partículas de turfa em presença dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ , verifica-se na figura 5.3, que o  $\text{Pb}^{2+}$  é capaz de reverter o sinal do potencial Zeta da turfa, de negativo para positivo, quando em concentrações muito altas ( $> 10^{-2}$  M ou  $\text{pPb}^{2+} > 2$ ).

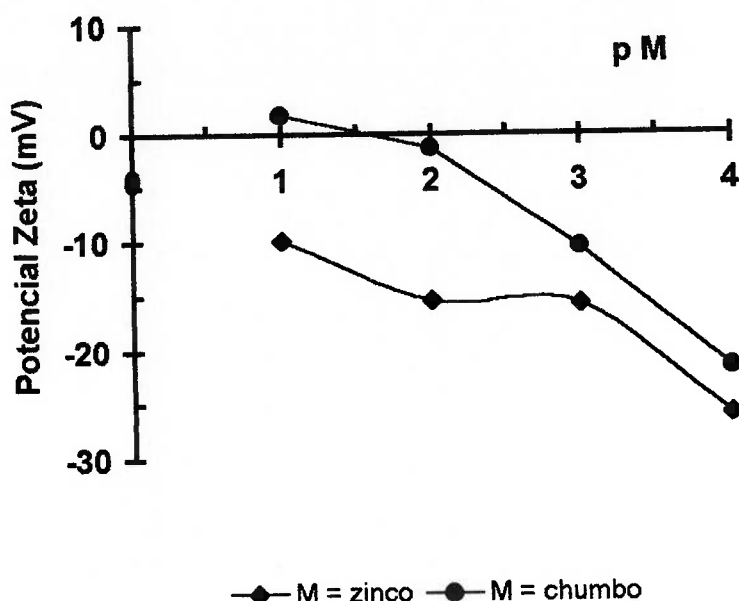


Figura 5.3 - Potencial Zeta da turfa em função da concentração molar dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$ ; pH 2,7 - 3,0; eletrólito de suporte  $\text{NaNO}_3$   $10^{-3}$  M.

A grande disponibilidade de íons  $\text{Pb}^{2+}$  em solução, provida pela elevada concentração ( $10^{-1}$  M = 20.000 ppm), permitiu uma densidade de íons adsorvidos suficientemente alta para a reversão da carga de superfície da turfa. Por tratamento matemático da curva do potencial Zeta, foi possível calcular o valor da concentração de íon chumbo suficiente para neutralizar a carga na superfície quando adsorvido, sendo este de  $3,4 \cdot 10^{-2}$  M ( $\sim 7000$  ppm) para as condições do ensaio. O que demonstra um grande potencial de captação de íons pela turfa. Esse comportamento, indica que o íon chumbo é íon

determinador de potencial e ancora na superfície da turfa através de adsorção específica. De onde se infere, que a adsorção é irreversível e que o chumbo apresenta grande afinidade por sítios da interface turfa/solução. Em relação ao íon  $Zn^{2+}$ , verifica-se na figura 5.3, que este não foi capaz de reverter o sinal do potencial Zeta. Tal comportamento sugere que o metal se adsorve como contra-íon na interface turfa/solução. A adsorção, por consequência é de natureza não-específica e facilmente reversível.

### 5.3 – Ensaio de adsorção

Ensaio inicial buscam avaliar o tempo necessário para se atingir o equilíbrio do processo de adsorção, mantendo-se constante a massa de turfa ( $2,5 < pH < 3,1$ ;  $508 \text{ mV} < Eh < 623 \text{ mV}$ ). Os resultados são apresentados na tabela 5.7 para o chumbo e o zinco e na figura 5.4 para o zinco.

**Tabela 5.7** -Remoção dos íons  $Pb^{2+}$  (31,8mg/L) e  $Zn^{2+}$  (33,3mg/L) em suspensão aquosa de turfa ( $C_{\text{turfa}} = 17\text{g/L}$ ), em função do tempo de contato.

tempo (min.)	mg $Pb^{2+}$ /g turfa	%	mg $Zn^{2+}$ /g turfa	%
10	> 1,86 (*)	> 99,3	0,96	49,0
25	> 1,86	> 99,3	1,08	55,1
65	> 1,86	> 99,3	1,21	61,7
120	> 1,86	> 99,3	1,42	72,4
140	> 1,86	> 99,3	1,48	75,5
1200	> 1,86	> 99,3	1,38	70,4
adsorção máx. (teórica)	1,87	100	1,96	100

(\*) calculado a partir da concentração residual de  $Pb^{2+}$  em solução,  $< 0,01 \text{ ppm (mg/L)}$ , limite de detecção da técnica adotada -ICP.

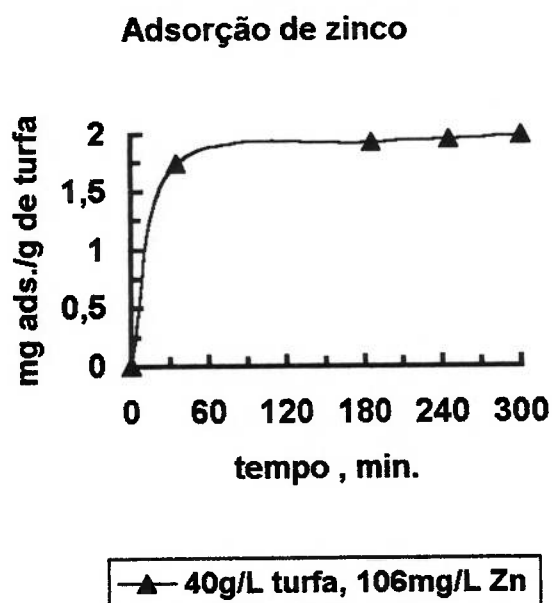


Figura 5.4 - Remoção de zinco ( $1,63 \cdot 10^{-3}$  M de  $Zn^{2+}$ ) pela turfa ( $C_{turfa} = 40\text{mg/L}$ ), a partir de uma solução de nitrato, expressa em mg de metal adsorvido/g turfa em função do tempo de contato.

### 5.3.1 – Construção das isotermas

As figuras 5.5 e 5.6, mostram as isotermas de adsorção no equilíbrio para o chumbo e para o zinco, obtidas para uma concentração inicial do cátion constante e massas de turfa variáveis.  $C_e$  e  $q_e$  significam respectivamente, a concentração de equilíbrio do metal em solução e a quantidade de metal adsorvida por grama de turfa, no equilíbrio.

Analisando-se a forma exibida pela isoterma do chumbo, verifica-se que esta se apresenta linear, indicando que a partição do chumbo ( $q_e/C_e$ ) entre a solução e a superfície da turfa, é constante para todas as concentrações de equilíbrio.

Sua forma expressa ainda, que a disponibilidade de sítios ativos da superfície da turfa para interação com o chumbo permaneceu constante em todas as condições de equilíbrio, independente da massa de turfa utilizada nos experimentos.

A forma da isoterma sugere também que o íon chumbo teria maior facilidade de acesso à turfa do que o solvente (Bernardin, 1985; Giles et al., 1960, Weber, 1985).

Procurando-se similaridade entre a isoterma obtida e aquelas catalogadas em literatura, encontra-se no trabalho de Giles et al. (1960) um paradigma que se adequa à isoterma obtida nesta investigação. A comparação sugere que a turfa em estudo apresenta afinidades similares pelo chumbo (adsorvato) e pelo cátion deslocado (hidrogênio).

A forma inicial da isoterma do zinco revela que quanto maior a concentração do cátion adsorvido, mais fácil, ou mais intensa, se torna a subsequente adsorção; e por comparação com os dados experimentais de Giles et al. (1960) se pode inferir que o zinco apresenta menor afinidade pela turfa que o hidrogênio (cátion trocável).

Como previsto pelo aspecto das isotermas de adsorção do chumbo e do zinco, não houve ajuste dos dados experimentais ao modelo de Langmuir. Para o zinco, os coeficientes apresentaram valores negativos, e para o chumbo, o coeficiente de correlação foi muito baixo.



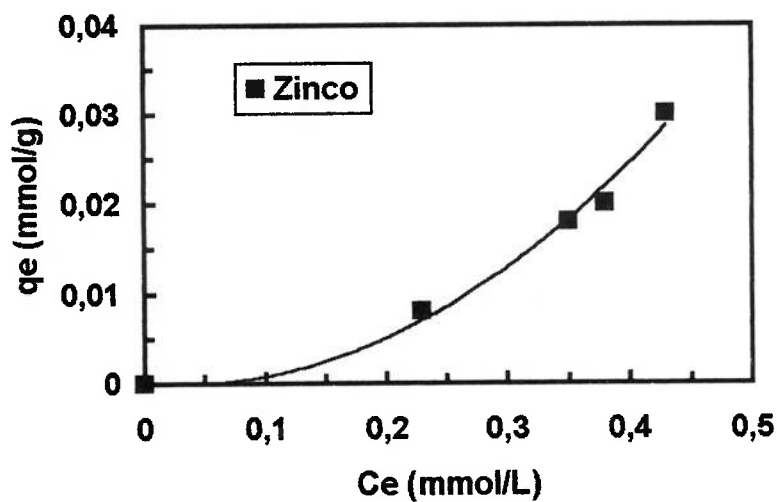


Figura 5.5 - Isotherma de equilíbrio de adsorção do íon zinco na turfa (concentração inicial de 104 mg/L  $Zn^{2+}$ )

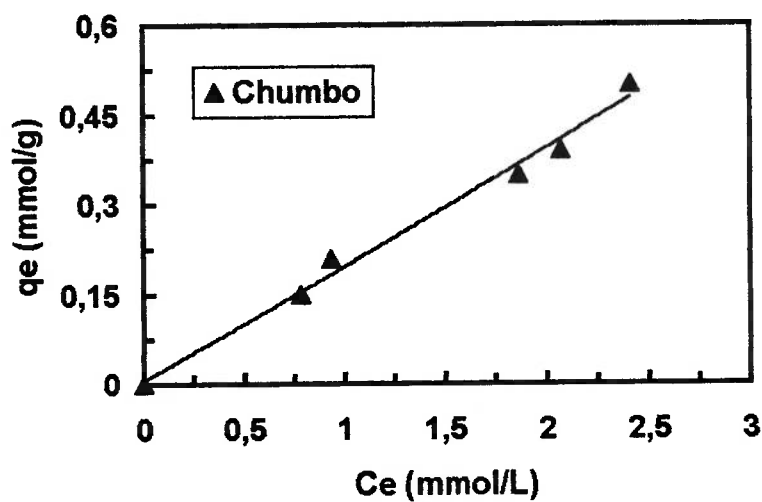


Figura 5.6 - Isotherma de equilíbrio de adsorção do íon chumbo em turfa (concentração inicial 700 mg/L de  $Pb^{2+}$ )

Os dados experimentais se ajustaram à equação de Freundlich (equação 3.5), gerando as curvas da figura 5.7. Os coeficientes da expressão ( $K_f$ ,  $n$ ), calculados por regressão e os coeficientes de correlação obtidos ( $R^2$ ), se encontram na tabela 5.8. Observa-se melhor ajuste para o zinco do que para o chumbo, como demonstra o coeficiente de correlação, talvez devido à concentração muito elevada de chumbo utilizada nos ensaios. As expressões teóricas da adsorção do chumbo e do zinco, exibidas na figura 5.7, foram calculadas pelas equações (para  $q_e$  em mmol/g) :

$$\text{Zinco : } q_e = 0,15.Ce^2 \quad (5.3)$$

$$\text{Chumbo : } q_e = 0,20.Ce^{0,96} \quad (5.4)$$

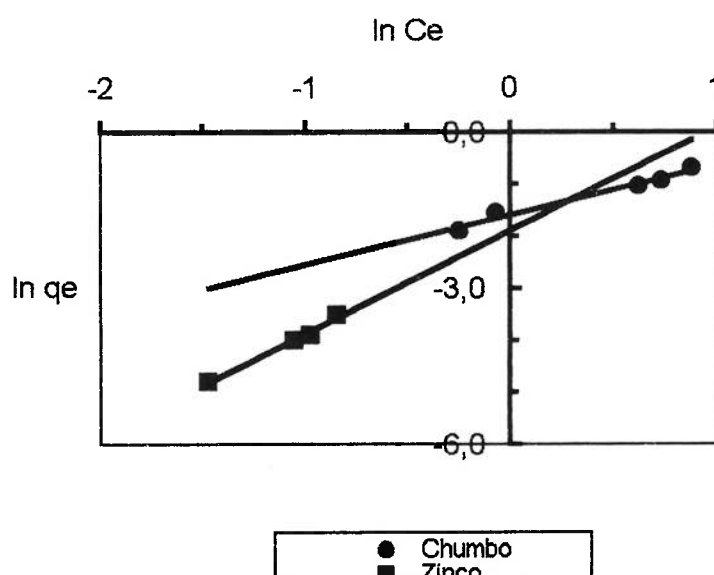


Figura 5.7 - Isotermas de Freundlich de adsorção na turfa dos cátions metálicos chumbo e zinco em solução aquosa.

Tabela 5.8 - Constantes de Freundlich

cátion	Kf mmol/g	Kf mg/g	1/n	n	R <sup>2</sup>
Pb	0,20	41,4	0,96	1,04	0,9763
Zn	0,15	9,51	2,0	0,5	0,9880

A constante de Freundlich, Kf, é indicativa da capacidade de adsorção, e como se observa da tabela 5.8, seu valor para o chumbo, expresso em mg/L, é 4,35 vezes maior do que o do zinco (ou 335% maior). O valor de n expressa a intensidade da adsorção e :

i. Se  $n < 1$ , caso do zinco, significa que a energia de adsorção aumenta com a densidade de distribuição de adsorvato na interface;

ii. Se  $n = 1$ , situação do chumbo, a equação de Freundlich se reduz ao modelo linear, onde a energia de adsorção é constante e independe da densidade de distribuição de adsorvato na superfície.

Ao se comparar a grandeza dos valores de Kf com os valores associados à capacidade de troca da turfa (tabela 5.4), se observa uma acentuada concordância entre ambos, sendo também indicativo das interações atuantes na sorção; o Kf do chumbo ( $K_f = 20 \text{ cmol / kg}$ ) se aproxima do valor de  $H^+$  trocáveis (25,9 cmol/kg), enquanto o do zinco ( $K_f = 15 \text{ cmol/kg}$ ) se equipara ao valor das bases trocáveis (10,1 cmol/kg) fixadas nas partículas coloidais negativas da turfa.

A análise comparativa entre as inclinações das duas isotermas da figura 5.7, ratifica para as condições ensaiadas neste estudo, a alta afinidade do chumbo pela turfa, independente da concentração de equilíbrio; e para o zinco, uma baixa afinidade e grande dependência da capacidade de adsorção com a concentração de equilíbrio. Operacionalmente, a remoção do chumbo poderia ser feita em sistemas batelada ou contínuo; enquanto para o zinco, seria mais indicado sistemas com tempo de contato mais longo, tipo contra-corrente (Bernardin, 1985).

### 5.3.2 – Eficiência da adsorção

Na avaliação da eficiência de remoção dos metais pesados, visando ao limite máximo permitido de concentração do metal para descarte do efluente, deve ser considerado que o valor da concentração inicial proposto, 150 ppm, é bastante elevado e conservador; seria incomum efluentes naturais de mina apresentarem em média teores tão elevados dos metais pesados Pb e Zn; o que não descarta sua ocorrência puntual ou ainda eventual. Os resultados mais expressivos alcançados e as condições empregadas, foram resumidos na tabela 5.9, incluindo-se, o valor limite ditado pelo CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente, resolução de 1990)

O valor máximo de 87 % de remoção alcançada para o zinco evidencia que seria necessária mais de uma etapa de sorção para atingir o limite de descarte. A baixa eficiência quando comparada à do chumbo, é fruto de um

processo de adsorção pouco favorável ao zinco, como vem sendo demonstrado ao longo deste capítulo.

**Tabela 5.9 - Eficiência na adsorção dos metais pesados pela turfa**

remoção, %	concentração de turfa, g/l			concentração da solução, mg/l		
	22	33	168	inicial	residual	descarte
Pb *	>99	–	–	140	< 1	0,5
Pb **	–	94	–	700	42	0,5
Zn **	–	–	87	106	14	5,0

\* tempo de contato inferior a 10 min.; \*\* tempo de contato 300 min.;

Observações : As adsorções ocorreram em pH inicial natural das soluções dos metais : de 3,84 para a do chumbo, e de 4,98 para a do zinco. Em todos os ensaios houve redução do pH, com valores no equilíbrio entre 2,5 e 2,6.

O teor de 1 ppm é o limite de detecção da técnica de análise adotada - ICP.

### 5.3.3 – Coeficiente de distribuição e seletividade

Considerando-se uma solução mista de cátions, ou ainda, diferentes cátions em soluções distintas, desde que a quantidade de adsorvente e o volume sejam iguais; o coeficiente de distribuição no equilíbrio,  $K_{d,M}$ , entre a fase sólida e a solução, pode ser calculado pela expressão (Wolf et al, 1977) :

$$K_{d,M} = \frac{Ms / \text{massa de adsorvente}}{ML / \text{volume de solução}} \quad (5.5)$$

sendo, Ms e ML as frações do cátion M na turfa e na solução.

A razão entre os coeficientes de distribuição de dois íons, a e b, é definida como fator de separação :  $\alpha_{a,b} = K_{d,a} / K_{d,b}$  ; e expressa a separação que pode ser obtida em uma solução mista de cátions. De forma indireta exprime a seletividade do adsorvente por determinado soluto (Bunzl et al.,1976).

Para uma solução mista de zinco e chumbo (dados da tabela 5.7), com concentração de 33,3 ppm de Zn e 31,8 ppm de Pb, os valores encontrados para os coeficientes de distribuição no equilíbrio, após o ensaio de adsorção em turfa nas condições padrão, foram :  $K_{d, Zn} = 0,15 \text{ l/g}$  e  $K_{d, Pb} = 1,78 \text{ l/g}$  ; e o fator de separação entre o chumbo e o zinco de  $\alpha_{Pb, Zn} = 11,8$  .

O resultado demonstra uma grande seletividade da turfa pelo Pb, cerca de doze vezes maior em relação ao zinco. Esse fator se manteve constante mesmo quando calculado a partir de valores do equilíbrio de adsorção de soluções individuais dos cátions.

Como esperado, a presença de zinco aparentemente não afetou a eficiência de remoção do chumbo na adsorção; enquanto o valor da remoção para o zinco foi de apenas 70 % ( após 1200 min.). Um valor para o coeficiente de distribuição menor do que um, como obtido para o zinco, por certo confirma uma condição não favorável na adsorção.

#### 5.4 - Ensaio de adsorção com efluente natural

Os resultados do ensaio de adsorção em turfa, realizado segundo as condições descritas no item 4.11.2; com o efluente da bacia de decantação, constam da tabela 5.10 e são mostrados sob forma gráfica, nas figuras 5.8 e 5.9.

**Tabela 5.10** - Ensaio de adsorção em turfa com o efluente da bacia de decantação; turfa - 50g/L; R (%) - metal removido em percentagem.

Cátion divalente	Concentração do metal no efluente						
	inicial , pH= 2,49	após 1h. , pH = 2,34		após 2h. , pH = 2,36		após 3h. , pH = 2,30	
	mg/L	mg/L	R(%)	mg/L	R(%)	mg/l	R(%)
Cádmio	0,010	0,007	30,0	0,007	30,0	0,002	80,0
Chumbo	< 0,05	< 0,05	-----	< 0,05	-----	< 0,05	-----
Cobre	0,29	0,07	75,9	0,07	75,9	< 0,01	96,6
Ferro total	386,0	212,0	45,1	209,6	45,7	206,0	46,6
Manganês	10,50	8,60	18,1	9,40	10,5	10,40	0,95
Zinco	5,97	4,12	31,0	4,34	27,3	4,90	17,9

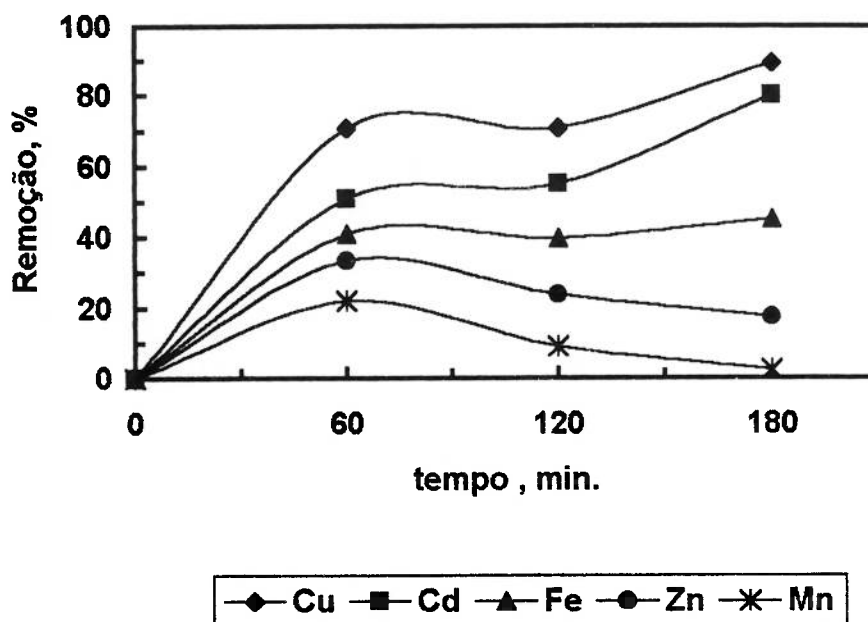


Figura 5.9 - Remoção dos cátions metálicos do efluente da bacia de decantação por adsorção em turfa ( $C_{\text{turfa}} = 50\text{g/L}$ ), em função do tempo de contato.

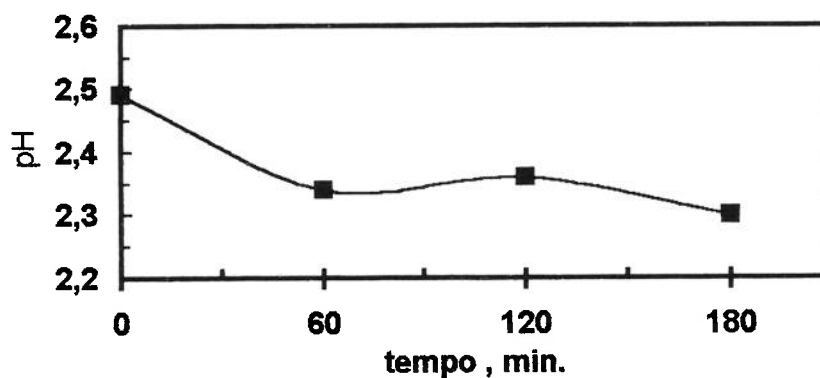


Figura 5.10 - Variação do pH durante adsorção em turfa dos íons metálicos de efluente de bacia de decantação, em função do tempo de contato.



Observando-se as figuras 5.8 e 5.9, constata-se que :

i. Inicialmente, até 60 min. de tempo de contato , a remoção de todos os cátions foi favorecida, ocorrendo em intensidade segundo o tipo de interação estabelecida entre o aquo-ion e a interface da turfa ( nota-se que a remoção independe da concentração inicial do cátion), e espelhando a afinidade do metal pela matéria orgânica. Há grande disponibilidade de sítios reativos na interface da turfa, e mais sítios são gerados (dissociação dos grupos funcionais da estrutura da turfa) à medida que a adsorção prossegue, como evidenciado pela queda contínua do pH. (figura 5.10);

ii. Após uma hora de contato cátions /turfa , ocorre a estabilização tanto da remoção quanto do pH, o que sugere que houve uma saturação da superfície do adsorvente;

iii. Inicia-se então, próximo aos 90 minutos de tempo contato, a adsorção negativa (dessorção), dos cátions de menor afinidade,  $Zn^{2+}$  e  $Mn^{2+}$  . Provavelmente deslocados pelos cátions de maior afinidade pela turfa; no caso  $Cu^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  ( deve-se notar que o chumbo não está sendo considerado, pois se encontra abaixo do limite de detecção da técnica analítica adotada);

iv. Ao terem novamente acesso à interface da turfa, reinicia-se a adsorção contínua do Cu e do Cd, e a geração de novos sítios reativos, como sugerido pela queda do pH. A adsorção do ferro ocorre de forma mais moderada, com tendência à estabilização .

Como o equilíbrio da adsorção não chegou a ser alcançado no tempo de contato pré-definido (180 minutos), as constantes de partição não podem ser utilizadas para determinação da ordem de seletividade. Pois  $q_e$ ,  $C_e$ ,  $K_d$  e  $\alpha$ , por definição, espelham a condição de equilíbrio da adsorção. Há de se ponderar entretanto, que a ordem de afinidades foi claramente sugerida, nas condições do experimento; sendo :  $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} \gg \text{Fe}^{2+} \gg \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

## **6 - Considerações Finais**

O desenvolvimento de tecnologia para utilização de turfa, como material adsorvente de metais pesados a partir de um meio aquoso, demanda conhecimentos fundamentais para dar suporte :

i. À escolha da turfa mais adequada para executar a remoção dos metais em estudo. Esse procedimento requer conhecimento das características intrínsecas do adsorvente, capazes de promover a captura dos metais e sua conseqüente retenção na interface turfa/solução;

ii. À identificação dos possíveis mecanismos que regem a adsorção dos metais na interface turfa/solução, possibilitando o reconhecimento de variáveis críticas que influenciam o desempenho do processo;

iii. Ao desenvolvimento do processo em escala de laboratório, com possibilidade de futuro "scale-up".

A presente investigação fornece sua contribuição dentro deste contexto.

### **6.1. Características da turfa ( interações solvente / adsorvente )**

A literatura corrente é pródiga em reportar estudos de adsorção de metais em turfás, tomando como base : a natureza dos metais, o processo de

adsorção “de per se” e sua eficiência. No que concerne à natureza do adsorvente, os autores se limitam a citar a origem e o tipo de turfa (*sphagnum moss*, *thypha*, *bog moss* etc.) utilizada. Poucos trabalhos relatam algo mais concreto sobre a natureza da turfa ou como sua constituição química, granulometria e comportamento em meio aquoso, influenciam o processo de adsorção. A presente pesquisa apresenta contribuição neste campo, quando relaciona o efeito da remoção dos metais a causas ligadas à natureza da superfície do adsorvente e seu comportamento em meio aquoso. São características que merecem destaque :

#### **a) Hidrofobicidade natural**

A turfa em estudo pode apresentar até 10% de material oleoso ( tabela 5.3), o que lhe confere “a priori” um certo caráter hidrofóbico que se manifesta quando a amostra seca é colocada em contato com o meio aquoso :

i. Inicialmente as partículas exibem tendência à aglomeração e buscam se segregar do meio aquoso, flutuando ;

ii. Com o decorrer do tempo, no intervalo de três a quatro horas, se observa gradual molhamento das partículas, evidenciado pelo afundamento de grande parte da massa que havia anteriormente flutuado. Uma pequena porção que permanecera flutuando, quando observada em lupa, apresentou aparência fibrosa;

iii. A “molhabilidade” gradual das partículas decorre da interação dos grupos polares existentes na superfície da turfa, com o meio aquoso.

**b) Interação entre grupos polares da superfície / meio aquoso**

i. Suspensões de turfa em água deionizada, exibem pH no intervalo de 2,5 a 4,0, dependendo da quantidade de turfa adicionada ao meio aquoso. Quanto maior a massa de turfa adicionada, menor o pH da suspensão;

ii. O caráter ácido da suspensão aquosa de partículas de turfa é principalmente devido, à dissociação dos grupos polares carboxila ( $pK = 4,7$ ) e sulfônico ( $pK = 1,8$ ). A dissociação de tais grupos ocasionaria na superfície a formação das espécies carboxilato ( $COO^-$ ) e sulfonato ( $SO_3^-$ ), muito provavelmente responsáveis pelo potencial Zeta extremamente negativo observado nas partículas ( $- 25$  a  $- 50mV$ );

iii. Outros grupos polares presentes, tais como cetona e carbonila, por não serem susceptíveis à dissociação em meio aquoso, podem interagir com moléculas de água através de pontes de hidrogênio, promovendo hidrofiliçidade, sem geração de carga negativa;

iv. Grupos fenóis existentes na interface se comportam como sítios básicos ( $pK = 9,4 - 10$ ), não contribuindo para geração de carga negativa nas partículas, dentro da faixa de pH ( $0,5 < pH < 7,0$ ) contemplada nas determinações de potencial Zeta ;

v. Suspensões aquosas de partículas de turfa exibem apreciável poder tampão, isto é, a suspensão resiste à adição de ácidos e bases, retornando ao pH de equilíbrio;

vi. Quando em condições alcalinas, pH próximo a 8, ocorre degradação da turfa com sua dissolução e geração de cor amarronzada na solução. Associa-se o fato à formação, por troca iônica ( $H^+ \rightarrow Na^+$ ), de humatos de sódio solúveis e à solubilização dos já existentes. Os sais de metais alcalinos das frações húmicas da turfa são solúveis em pH acima de 6,8. No intervalo ácido, o poder tampão estaria associado à hidrólise dos grupos funcionais ionizados; mais especificamente carboxilatos e sulfonatos.

## **6.2 – Comportamento dos metais em meio aquoso ( interações solvente / adsorvato )**

O comportamento dos metais chumbo e zinco em meio aquoso é ilustrado na figura 6.1. Observa-se que no intervalo de pH utilizado nos experimentos de adsorção ( $3 < pH < 3,3$ ), ambos se apresentam predominantemente, na forma  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ . Nesse caso, ambos estariam cercados de moléculas de água que constituem sua camada de hidratação. Para que esses íons se adsorvessem especificamente na interface turfa-solução, seria necessário que se libertassem dessa camada de hidratação, enquanto que, se tais íons se adsorvessem não-especificamente, isto é como

contra-íons, poderiam permanecer hidratados (Leja, 1982; Merian, 1991; Parks, 1975).

A literatura fornece alguns indícios de que o cátion  $Zn^{2+}$  apresenta maior “dificuldade” em se libertar dessa camada de hidratação do que o  $Pb^{2+}$ , em outras palavras, a interação  $Zn^{2+}/H_2O$  é mais intensa do que a interação  $Pb^{2+}/H_2O$ , corroborada pelos fatos :

i. A tendência à complexação de um metal,  $M^{2+}$ , por moléculas de água é proporcional ao potencial de ionização do metal (Raspor, 1991). O potencial de ionização do zinco ( $Z/r = 2,7$ ) é maior do que o do chumbo ( $Z/r = 1,7$ );

ii. Sendo a água uma base do tipo “hard”; pela regra de Pearson (Stumm; Morgan, 1991), bases “hard” apresentarão complexos mais estáveis com ácidos “hard” (metais) .  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$  estão situados na fronteira entre metais “hard” e “soft”, obedecendo à seguinte seqüência de caráter soft :  $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$  . Nesse caso, o chumbo sendo mais soft que o zinco, apresentará menor afinidade pelas moléculas de água.

### **6.3 \_ Comportamento dos metais na adsorção em turfa (interações adsorvato / adsorvente)**

#### **6.3.1 – Troca-iônica versus ancoramento direto**

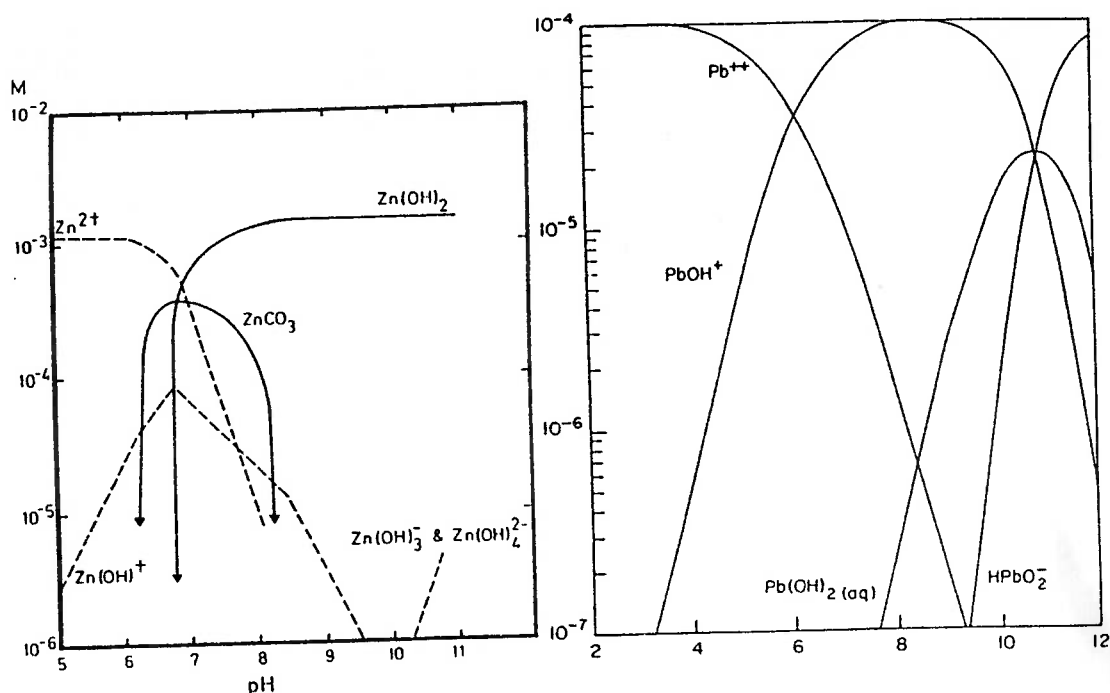


Figura 6.1 - Diagrama de equilíbrio das espécies químicas em solução aquosa

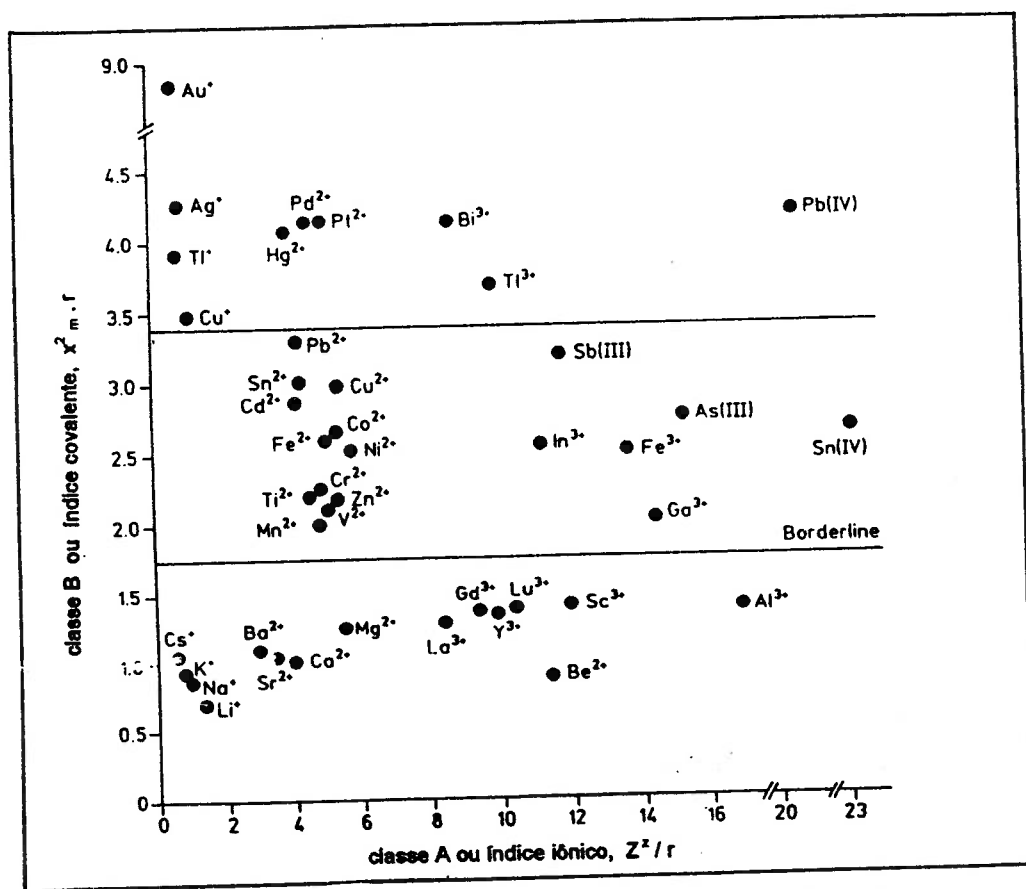


Figura 6.2 - Sistematização por Nieboer da classificação de Pearson dos cátions metálicos: índice covalente,  $X_m^2/r$ , dos cátions "soft" versus índice iônico,  $Z^2/r$ , dos cátions "hard". ( $X_m$  - eletronegatividade;  $Z$  - carga e  $r$  - raio, dos ions)(Raspor, 1991)



A maioria dos trabalhos encontrados em literatura (capítulo 3), enfocam o processo de adsorção de metais pesados em turfa como sendo através de troca iônica, onde o adsorvato, para se fixar na interface turfa/solução, deve obrigatoriamente deslocar os ions  $H^+ / H_3O^+$ ,  $Na^+$  ou  $Ca^{2+}$ , inicialmente presentes na estrutura do adsorvente. Trazendo essas informações para a realidade da presente investigação, observa-se que :

i. No pH natural das suspensões de turfa utilizadas nos ensaios de adsorção ( $2,7 < pH < 3,0$ ), o grupo polar carboxila existiria na forma ionizada e não-ionizada ( $[RCOOH] / [RCOO^-] \sim 50$ ), enquanto o grupo polar sulfônico estaria predominantemente ionizado ( $[RSO_3H] / [RSO_3^-] \sim 0,006$ );

ii. Esse comportamento sugere que a troca do  $H^+$  pelo  $Pb^{2+}$  ou pelo  $Zn^{2+}$ , estaria ocorrendo nos sítios  $-COOH$  (sup), enquanto um ancoramento direto do  $Pb^{2+}$  ou do  $Zn^{2+}$ , estaria ocorrendo nos sítios  $-COO^-$  (sup) ou  $-SO_3^-$  (sup);

iii. O baixo teor de cinzas exibido pela amostra de turfa, não reforça a hipótese dos metais sódio e cálcio estarem atuando como cátions trocáveis em quantidades significativas;

iv. Com base nos itens acima há de se convir que ambos os mecanismos de ancoramento são válidos e possíveis.

Outra tendência enfatizada é a necessidade de prévia ativação da turfa para que a remoção de metais se torne expressiva. Tal fato, provavelmente decorre das características exibidas pelas turfas provenientes de países com clima temperado e glacial, onde reações de degradação/humificação do material turfáceo, ocorrem de forma muito mais lenta do que naqueles de clima tropical, como o Brasil. Nossas turfas, mais precisamente a amostra em questão, provavelmente se apresentam com estrutura mais rica em ácidos húmicos, justificando assim a não necessidade de prévia ativação.

### 6.3.2 - Fixação do $Pb^{2+}$ na interface turfa / solução

A fixação do  $Pb^{2+}$  na interface turfa/solução, seja por ancoramento direto ou por troca iônica, é indubitavelmente de caráter específico, uma vez que este metal foi capaz de reverter o sinal do potencial Zeta das partículas de turfa. Nesse caso, por definição, a interação é irreversível e requer prévia desidratação do íon, para que este se posicione no plano interno de Helmholtz ("inner Helmholtz plane"), da dupla camada elétrica (DCE).

A natureza específica da adsorção do  $Pb^{2+}$  na turfa, pode ser explicada pela reação de coordenação do cátion (ácido de Lewis) com os grupos funcionais da interface turfa/solução, que apresentam pares eletrônicos disponíveis para compartilhamento. Tais grupos funcionais estariam atuando como bases de Lewis. Dentre os grupos polares identificados por infravermelho na seção 5.1, a carbonila, carboxila e sulfônico, são candidatos naturais à atuação como bases de Lewis ( $-O^-$ ,  $-CO-O^-$ ,  $-SO_2-O^-$ ), e, em consequência,

se constituem em sítios ativos para a interação com o  $Pb^{2+}$ . Na literatura, fica demonstrado que tais grupos funcionais são mais básicos (menos eletronegativos) do que as moléculas de água, o que explica a prévia desidratação do  $Pb^{2+}$  para posterior adsorção. Os ensaios de adsorção confirmaram a grande afinidade do chumbo pela turfa em estudo, tal como demonstrado pela isoterma de Freundlich.

### 6.3.3. Fixação do $Zn^{2+}$ na interface turfa/solução

A fixação do  $Zn^{2+}$  na interface turfa/solução foi de natureza predominantemente não-específica, uma vez que esse íon, somente diminuiu a magnitude do potencial Zeta das partículas, não sendo capaz entretanto, de reverter o seu sinal. Nesse caso, o íon hidratado  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  foi atraído pela superfície negativamente carregada da turfa ( $\psi_z \sim -38$  mV, em  $2,7 < pH < 3,0$ ), atuando como contra-íon na dupla camada elétrica. Por definição, a interação  $Zn^{2+}$ /turfa é reversível e o aquo-complexo  $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$  ocupa o Plano Externo de Helmholtz. A fraca interação  $Zn^{2+}$ /turfa, foi corroborada por ensaios de adsorção onde a isoterma de Freundlich mostrou :

i. O expoente  $1/n$ , que é indicativo da intensidade da interação adsorvente/adsorvato, apresentou valor maior que a unidade. Isto implica que as interações adsorvato/adsorvato, na interface, são mais intensas do que as interações adsorvente/adsorvato ;

iii. As interações laterais entre os aquo-complexos de zinco adsorvidos na interface, poderiam ser estabelecidas por pontes de hidrogênio entre os oxigênios e hidrogênios de complexos vizinhos.

### 6.3.3 . A seletividade entre $Pb^{2+}$ e $Zn^{2+}$

Na realização dos ensaios de adsorção com soluções contendo  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ , verificou-se de imediato uma preferência da turfa pelo  $Pb^{2+}$ , suportada pelos valores do coeficiente de distribuição ( $K_d$ ) e do fator de separação ( $\alpha$ ). A partir desse resultado, pode-se dizer que a afinidade do  $Pb^{2+}$  pela turfa é 11,8 vezes maior do que a do zinco pela turfa. Esse comportamento poderia ser atribuído a :

i. O  $Pb^{2+}$  apresentar um índice covalente ( $X_{m,r}^2$ ) maior, sendo portanto mais eletronegativo e mais apto à coordenação covalente, enquanto o  $Zn^{2+}$  apresenta um índice iônico ( $Z^2/r$ ) maior, sendo mais apto a estabelecer interações coordenativas iônicas (eletrostáticas);

ii. O  $Zn^{2+}$  ser um ácido de Lewis ("acceptor") mais "hard" que o  $Pb^{2+}$ , segundo critério de Pearson. Esse comportamento confere ao  $Zn^{2+}$  maior afinidade pelo ligante  $H_2O$  ("hard donor"); porque "hard" tem afinidade com "hard".

### 6.3.4 - Seletividade em solução mista

Observa-se dos resultados do presente estudo, que a adsorção dos íons metálicos pela turfa, tanto das soluções sintéticas quanto do efluente natural, seguiu a tendência à formação dos complexos coordenativos metal/turfa, ditada pela ordem do caráter covalente/iônico dos íons metálicos, e as preferências hard/soft em relação aos ligantes.

A eficiência de remoção dos metais pela turfa em estudo, para os dois efluentes, seguiu a sequência de caráter soft (índice covalente crescente) dos íons metálicos, segundo a classificação de Nieboer e Richardson / Pearson (figura 6.2) :  $Mn^{2+} < Zn^{2+} < Fe^{2+} < Cd^{2+} < Cu^{2+} < Pb^{2+}$ .

Observa-se ainda que a tratabilidade do efluente, quando mais de uma espécie de íon metálico está presente em solução, encontra-se condicionada à estabilidade dos complexos coordenativos metal/turfa formados. A estabilidade também seguiu a ordem prevista pelo índice covalente/iônico (figura 6.2), e foi independente da concentração do cátion em solução; como evidenciado do ensaio de adsorção (figura 5.9) : os íons  $Cd^{2+}$  (0,007 mg/l) e  $Cu^{2+}$  (0,07 mg/L), deslocaram os aquo-íons do  $Zn^{2+}$  (4,12 mg/L) e do  $Mn^{2+}$  (8,60 mg/L) da interface da turfa.

## 7 - Conclusões

Dentro do universo desta investigação é possível concluir :

1. A turfa em estudo se apresenta em avançado estágio de degradação (índice de humificação de H8-H9); resultando em uma granulometria muito fina (70% < 590  $\mu\text{m}$ ); teor de matéria orgânica relativamente elevado (65,3%) e teor de cinzas muito baixo (3,0%). Trata-se ainda de um material amorfo, não poroso (diâmetro médio de poros de 17,1 nm), apresentando área específica de apenas 0,920  $\text{m}^2/\text{g}$  acompanhada de grande heterogeneidade estrutural e constitucional, verificando-se constituintes que vão desde os remanescentes da celulose até matéria grafitizada.

2. Quando em contato com o meio aquoso, a turfa em estudo apresenta capacidade de troca de cátions da ordem de 53,7  $\text{cmol}/\text{kg}$  (similar à de solos mínero-húmicos) e suspensões aquosas com pH natural bastante ácido ( $\text{pH}=3$ )

3. A turfa possui uma estrutura química complexa e predominantemente aromática, proveniente de seus principais constituintes orgânicos : celulose, lignina e matéria húmica. Por decorrência, estudos de espectroscopia no infravermelho indicaram que a turfa exhibe em sua superfície grupos polares funcionais, entre outros : carbonila, fenol, sulfônico, carboxila e carboxilato.

4. A dissociação dos grupos funcionais da turfa em meio aquoso, seria o mecanismo responsável pela geração de carga negativa em sua interface,

resultando em um potencial eletrocinético (potencial Zeta) da ordem de -45mV em pH=3,5.

5. Os grupos funcionais (contendo o radical O<sup>-</sup>) existentes na interface da turfa, que atuam como ligantes ("electron donnors"), são os promotores das reações de coordenação estabelecidas com os íons metálicos ("electron acceptors") na adsorção.

6. O chumbo se adsorve especificamente nos sítios ativos da superfície da turfa, ao se posicionar no Plano Interno de Helmholtz na Dupla Camada Elétrica, após se liberar de sua esfera de hidratação. Tal constatação é decorrente de seu comportamento como íon determinador de potencial (capacidade de reverter o sinal do potencial eletrocinético das partículas de turfa) e também das características de sua isoterma de adsorção (isoterma de Freundlich).

7. O zinco se adsorve não-especificamente na interface turfa/solução, como contra-íon, no Plano Externo de Helmholtz da Dupla Camada Elétrica e, como consequência, mantendo as moléculas de água que compõem sua esfera de hidratação ( $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ ). Tal constatação é decorrência de: i) seu comportamento como eletrólito indiferente, ou seja, sua evidente incapacidade de reverter o sinal do potencial eletrocinético das partículas de turfa; ii) características de sua isoterma de adsorção (isoterma de Freundlich).

8. A seletividade da adsorção dos íons metálicos na interface da turfa é governada : i) pela constante de hidrólise dos aquo-íons metálicos presentes em solução; ii) pelo caráter "soft" / "hard" desses mesmos íons (ditado pela eletronegatividade, raio iônico e carga do íon); e ainda iii) pela disponibilidade de sítios ligantes na interface da turfa (presença de grupos funcionais polares que apresentam pares eletrônicos disponíveis para coordenação). A ordem de seletividade determinada nos ensaios de adsorção em turfa, realizados em pH ~ 3,0 e tempo de equilíbrio de ~180min., com efluentes sintéticos e de uma mina de carvão, foi :  $Pb^{2+} \gg Zn^{2+}$  ;  $Cu^{2+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ .



## Anexo A

**Tabela A1 - Bandas de Absorção e Transmitâncias do Espectro de Infravermelho da Turfa de Jaconé - RJ.**

$\lambda$ , $\text{cm}^{-1}$	T, %	$\lambda$ , $\text{cm}^{-1}$	T, %	$\lambda$ , $\text{cm}^{-1}$	T, %	$\lambda$ , $\text{cm}^{-1}$	T, %
3.902	54,9	3.421	36,8	1.623	38,1	1.236	44,9
3.890	56,6	2.917	41,6	1.616	37,1	1.091	43,5
3.870	56,0	2.345	54,1	1.576	40,0	1.036	43,4
3.853	52,2	1.869	60,1	1.569	41,6	794	56,1
3.838	55,9	1.844	60,2	1.559	37,2	696	49,7
3.820	55,7	1.829	60,3	1.554	45,4	668	53,2
3.806	56,3	1.792	57,7	1.550	45,8	598	52,8
3.784	57,9	1.772	53,3	1.545	45,2	593	52,6
3.769	57,3	1.761	52,5	1.533	46,5	589	54,2
3.758	57,42	1.734	42,8	1.521	46,7	581	53,3
3.749	54,5	1.718	40,1	1.517	48,4	542	52,3
3.734	56,0	1.706	42,2	1.507	46,5	489	54,4
3.710	55,9	1.700	38,3	1.498	49,5	473	50,3
3.688	53,2	1.695	42,6	1.490	48,6	455	52,6
3.675	53,1	1.684	39,8	1.472	47,8	444	53,4
3.668	56,2	1.675	43,2	1.465	46,9	439	54,1
3.648	49,7	1.669	44,2	1.457	45,1	426	55,6
3.628	49,0	1.662	43,4	1.436	45,5	421	56,2
3.618	47,5	1.653	35,7	1.419	44,9	417	58,9
3.586	45,2	1.647	40,1	1.399	46,4	414	58,4
3.566	42,6	1.635	38,2	1.387	46,1	411	57,3
						407	57,3

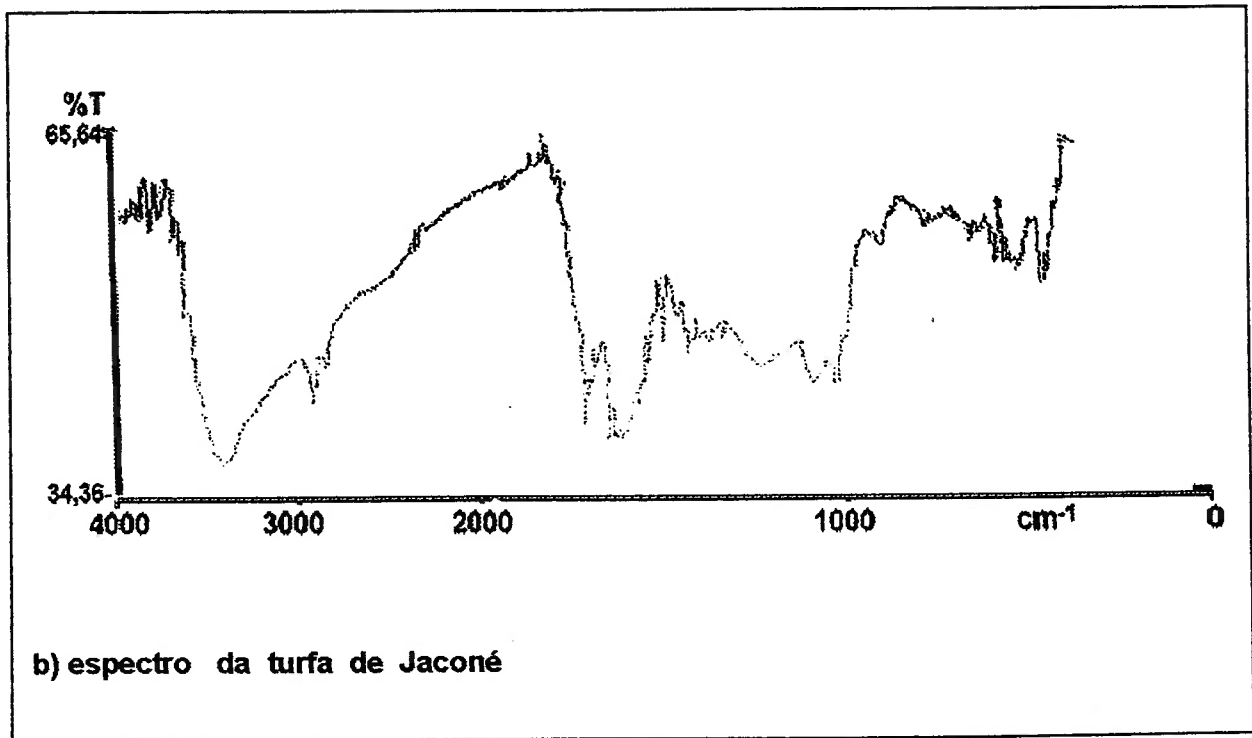
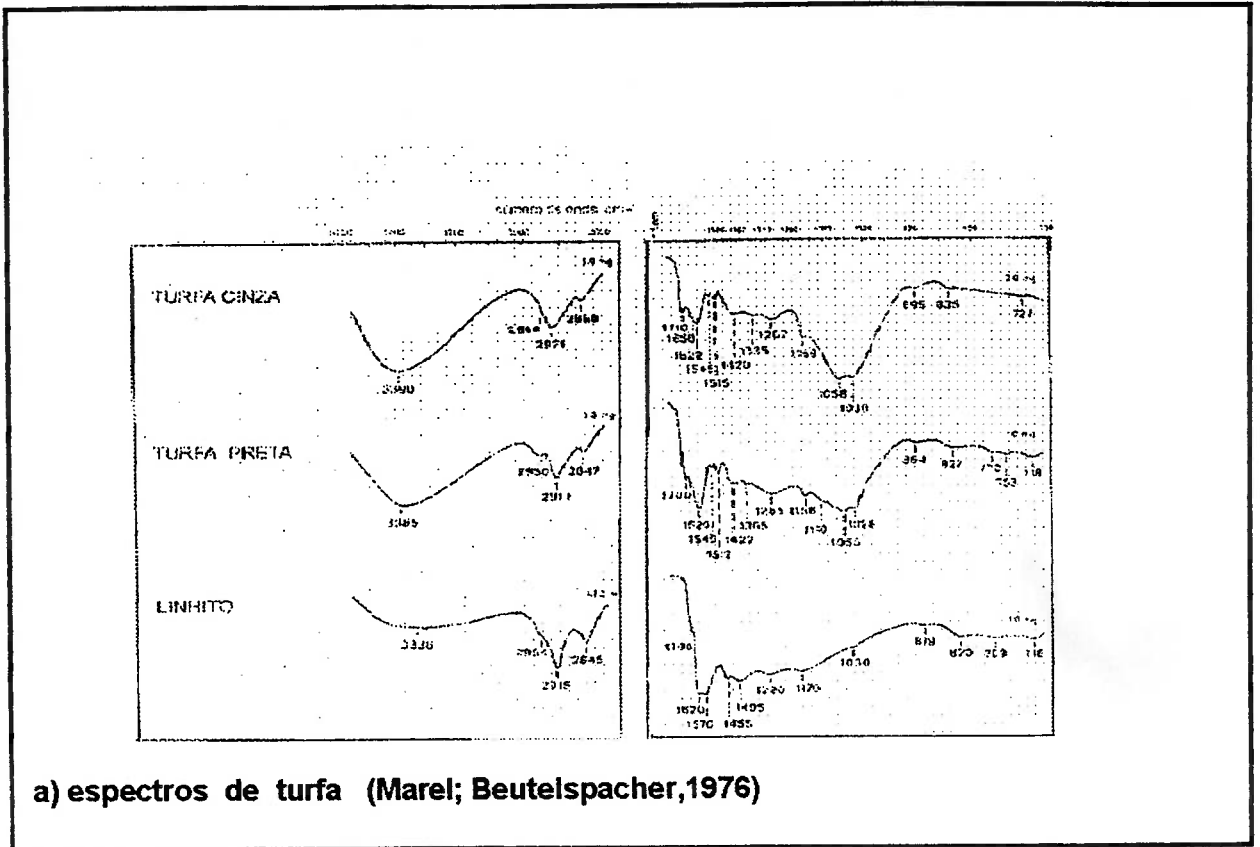


Figura A1 - Espectros de Infravermelho de Turfas

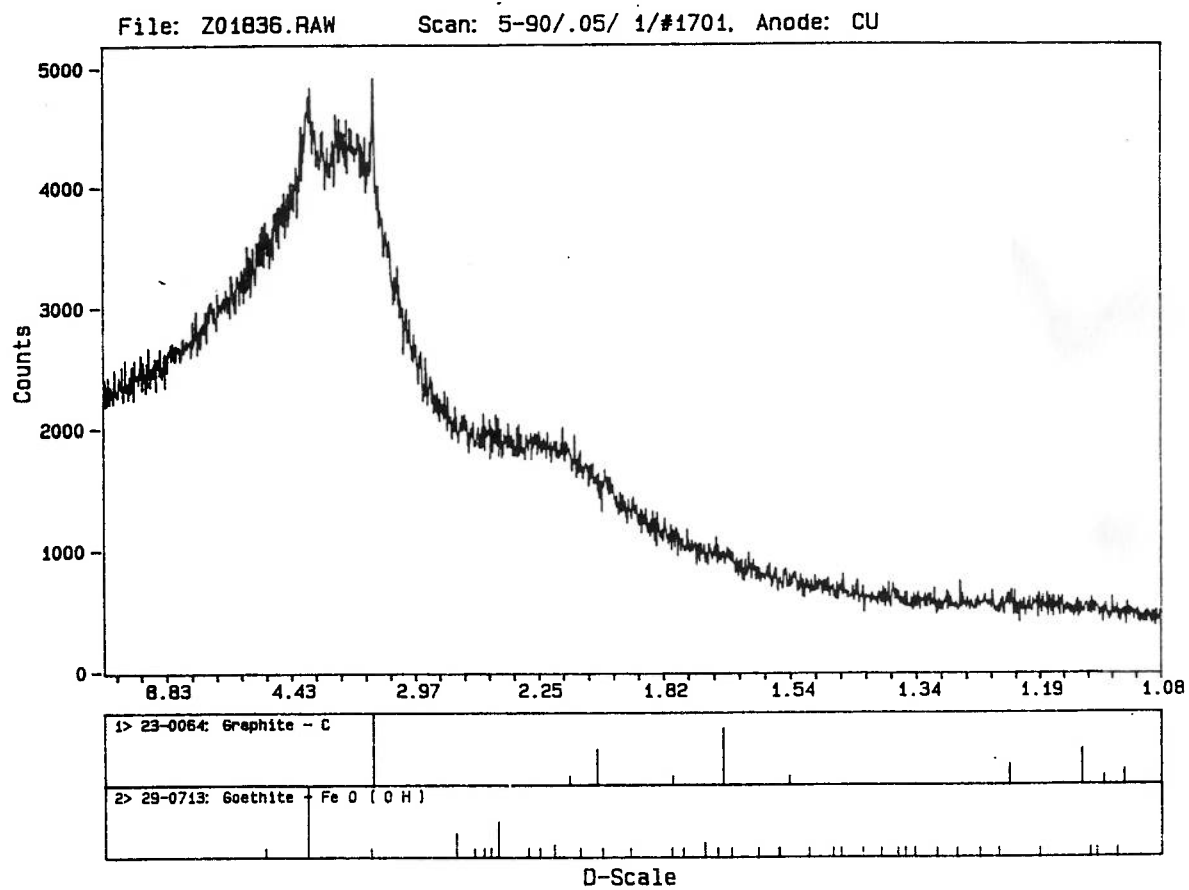


Figura A2 - Difratoograma de Raios-X da turfa

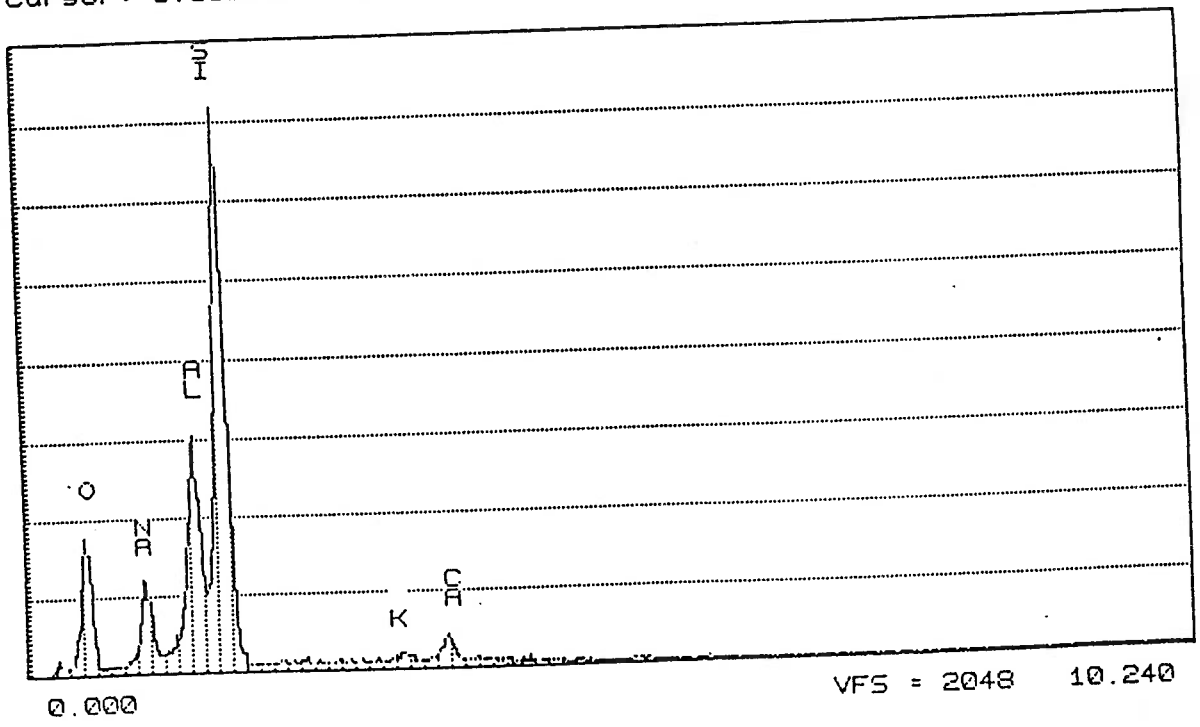
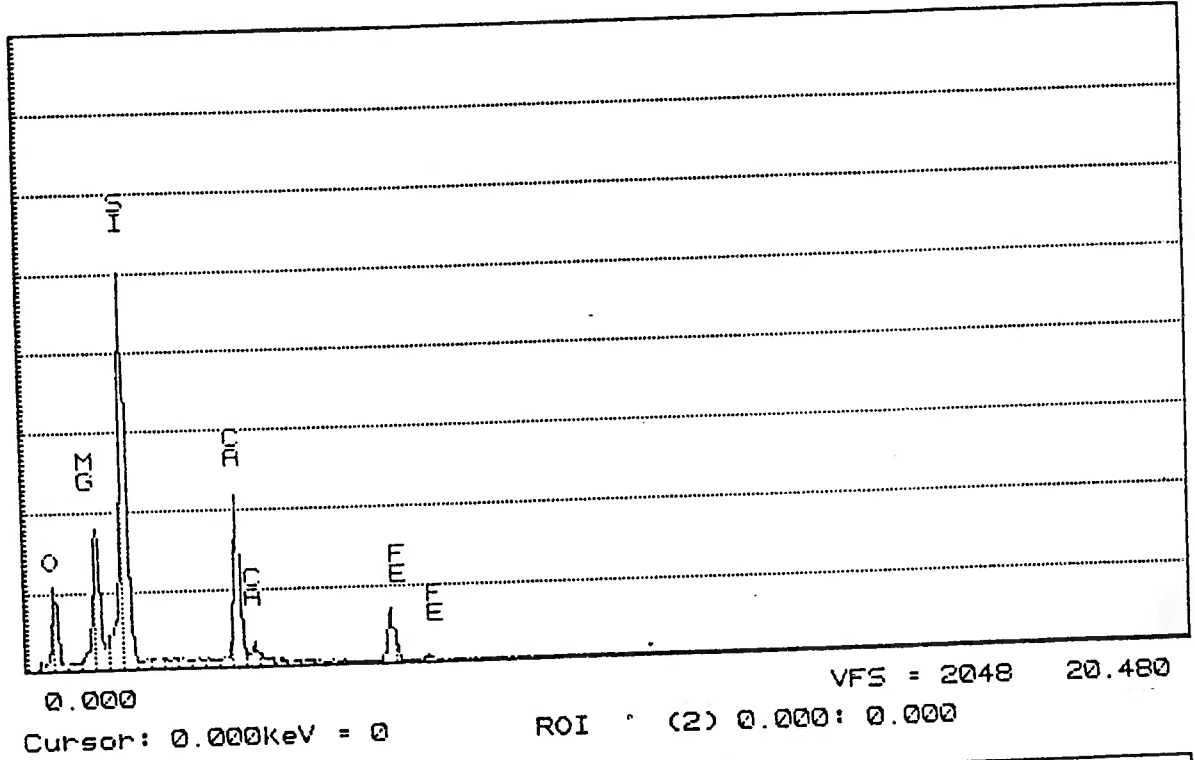


Figura A3 - Espectros EDS da turfa, finos grãos minerais liberados

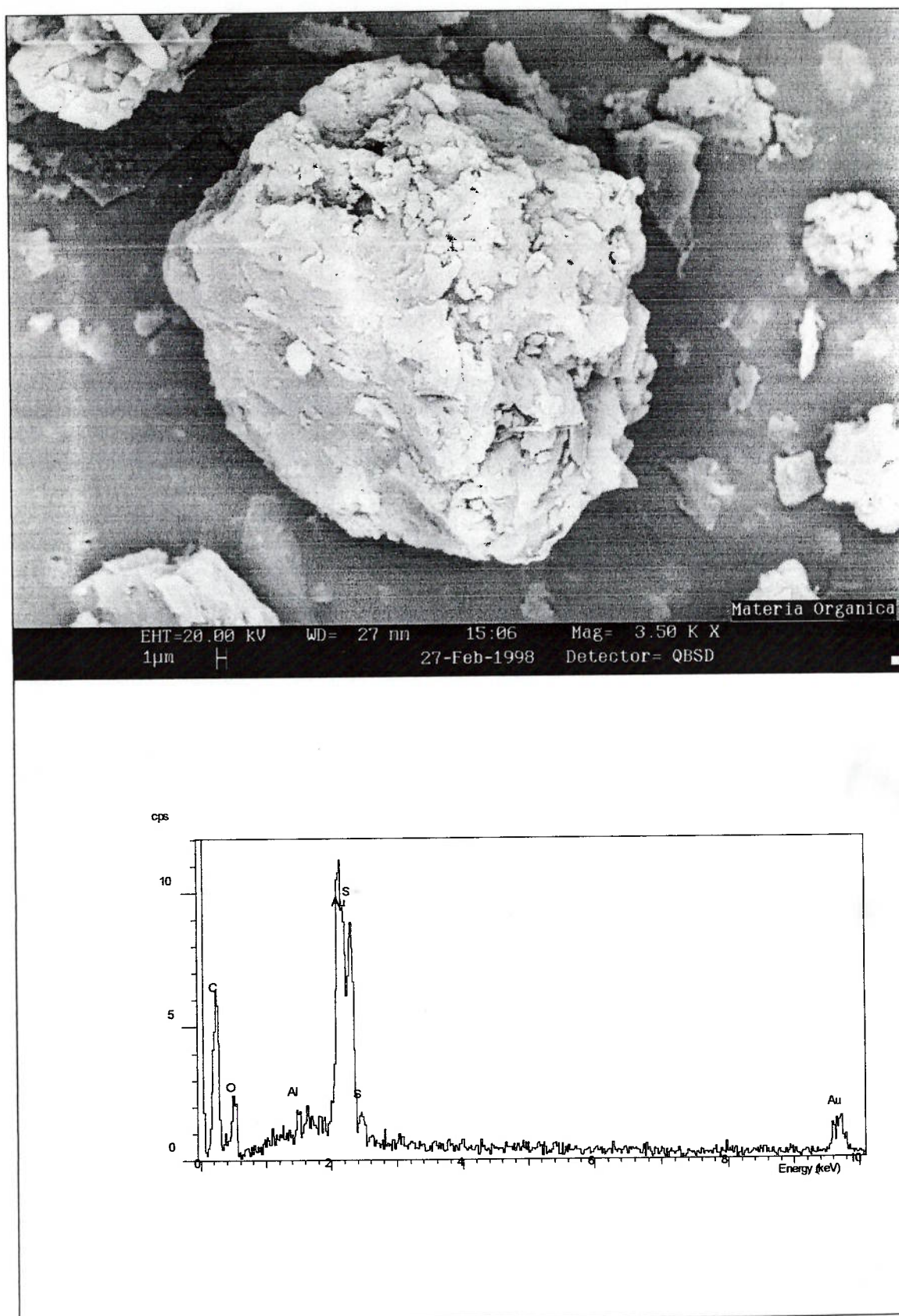


Figura A4 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa

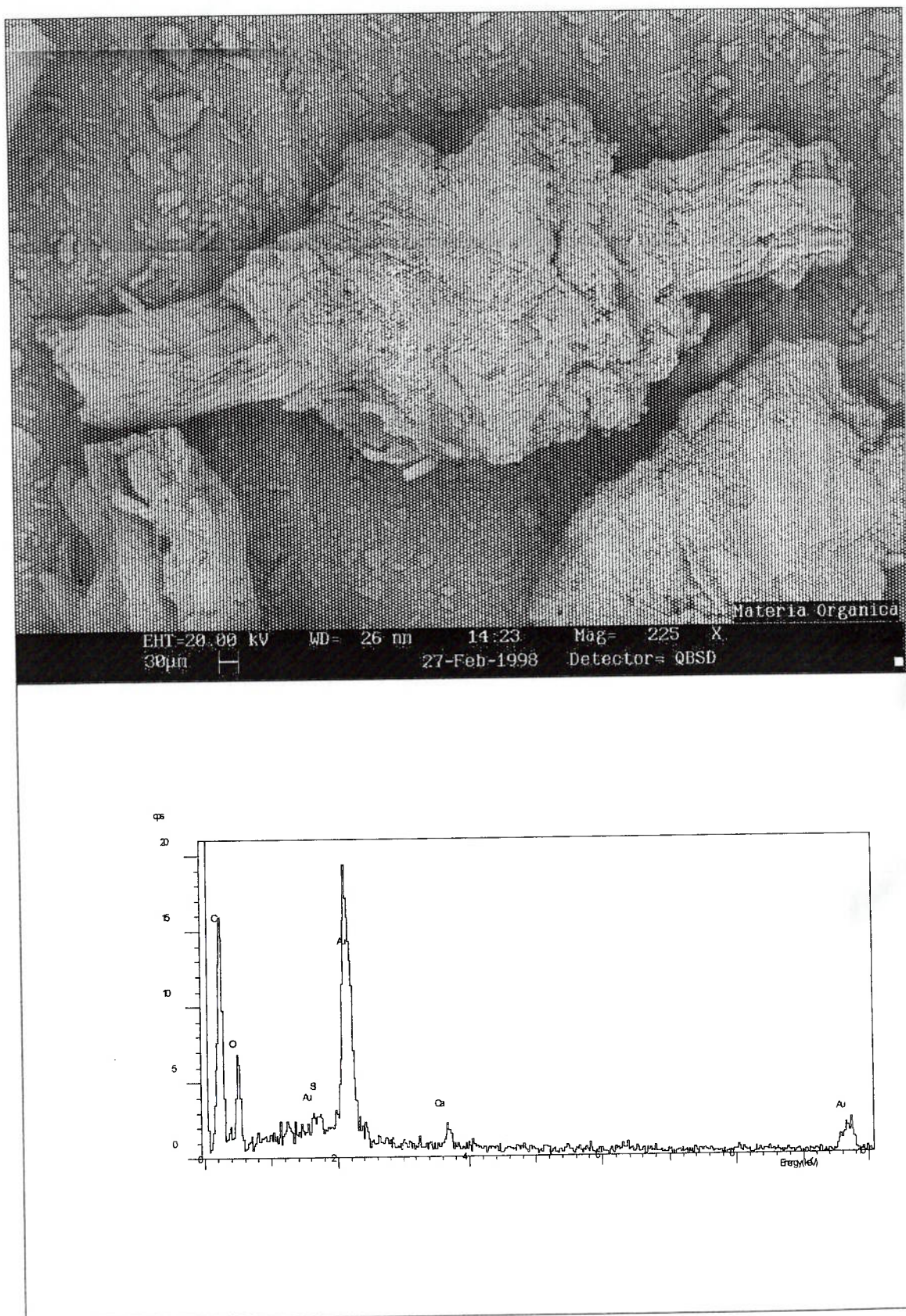


Figura A5 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa

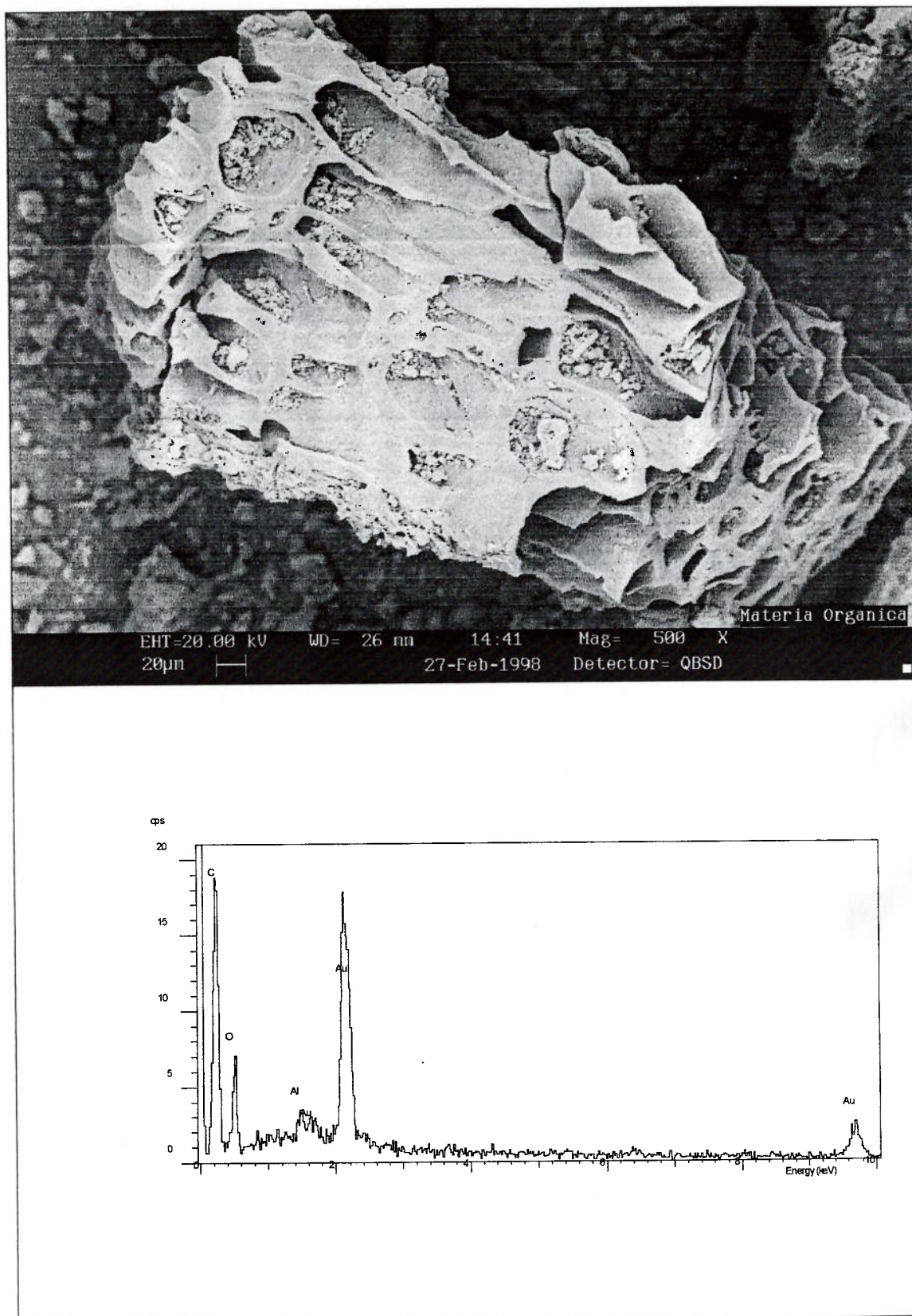


Figura A6 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa

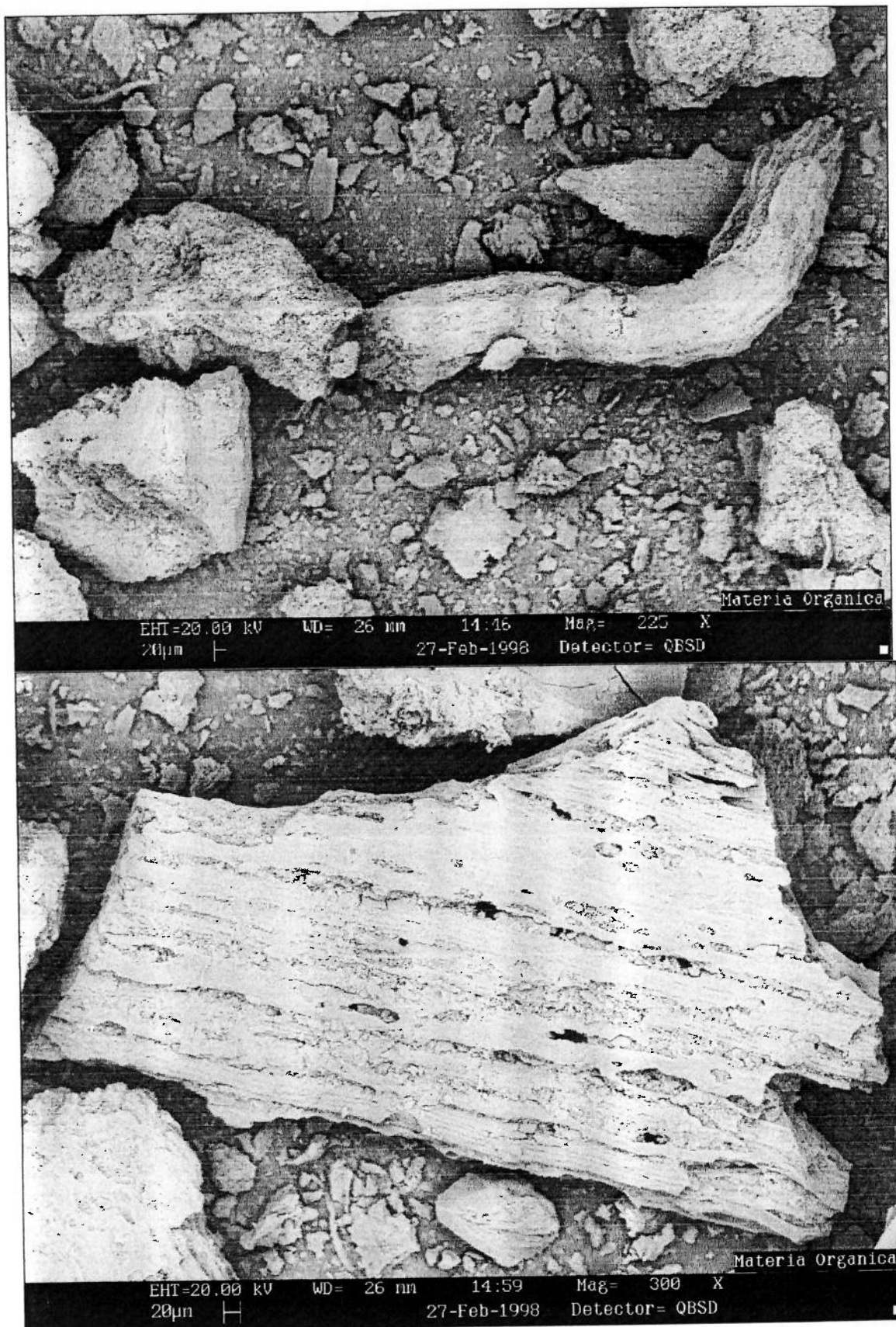


Figura A7 - Microfotografias de partículas de turfa



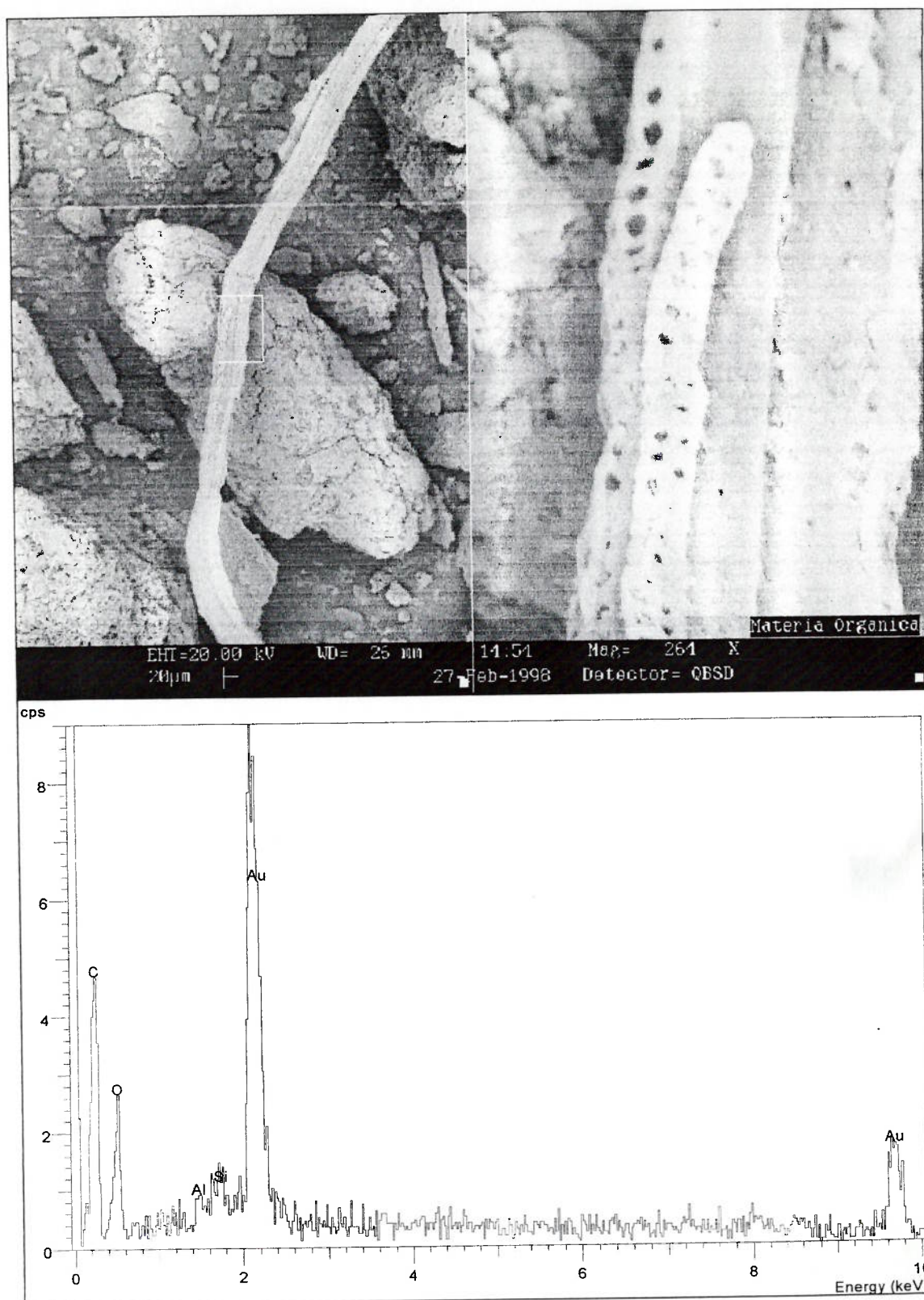


Figura A8 - Microfotografia e espectro de partícula de turfa

## Referências Bibliográficas

- ABREU, S.F. **Recursos Minerais do Brasil**. 2 ed., v. 2. São Paulo, Edgar Blüecher Ltda., 1978.
- ALEXANDRE, N.Z. et al. Estudo de tratabilidade de efluentes líquidos de mineração de carvão com utilização de materiais alternativos, In: **Revista Tecnologia e Ambiente** Criciúma, SC, FUCRI/UNESC, 1995. p.75-89 .
- ALLEN, S.J. et al. Peat as an adsorbent for dyestuffs and metals in wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v.11, p.25-39, 1994.
- ALLEN, S. et al. An evaluation of single resistance transfer models in the sorption of metal ions by peat. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.54, n.3, p.271-276, 1992.
- ALLEN, S.J. et al. The adsorption of pollutants by peat, lignite and activated chars. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.68, n.4, abril, p.442-452, 1997.
- AMERICAN GEOLOGICAL INSTITUTE, ed. **Glossary of Geology and Related Sciences**. reprint 2ed. Washington, American Geological Institute, 1966.
- ANDERSON, M.A. et al. Interactions of acidic metal-rich coal pile runoff with a subsoil. **Environmental Science and Technology**, v.25, n.12, p.2038-2046, Dec, 1991.
- ANDREEVA, I.Y. et al. Effect of humic substances on the on the sorption recovery of copper from water with TIOPAN-2 fiber. **Journal of Analytical Chemistry of the USSR**, v.51, n.7, p.716-719, 1996.
- AVRITSCHER, W. **Desenvolvimento de processo para a extração de gálio do licor da Bayer**. São Paulo, USP/Escola Politécnica, 1996.
- AZAB, M.S.; PETERSON, P.J. The removal of cadmium from water by the use of biological sorbents. **Water Science and Technology**, v.21, p.1705-1706, 1989.
- BALDERRAMA, R.M. Tailings reprocessing as source control for acid rock drainage, In: **Proceedings of the XIX International Mineral Processing Congress** . Colorado, SME (Society for Mining, Metallurgy, and Exploration ), 1995. p.116-119 .

- BARTON, P. et al. Some applications of Irish moss peat in effluent treatment, In: The Irish National Peat Committee. **Proceedings of the 7th International Peat Congress** Dublin, The International Peat Society, 1984. p.148-156 .
- BERNARDIN JR, F.E. Experimental design and testing of adsorption and adsorbates, In: Slejko, F.L. **Adsorption Technology** New York, Marcel Dekker Inc., 1985. cap.2, vol., p.37-82 . (Chemical Industries, v. 19).
- BLOOM, P.R.; MCBRIDE, M.B. Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat. **Soil Science Society American Journal**, v.43, p.687-692, 1979.
- BONE, W.A. Original vegetable debris and peat formation, In: **Coal: its constitutions and uses** , s.n.t., s.d. cap.IV, vol., p.47-53 .
- BONORINO, F.G. **Introducción a la geoquímica**. Washington, Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, 1972.
- BOYD, G.E.; SCHUBERT, J.; ADAMSON, A.W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. I. Ion exchange equilibria. **Ion-Exchange Equilibria on Ion Exchange Resins**, v.69, p.2818-2829, 1947.
- BRUNAUER, S. et al. **Journal of the American Chemical Society**, v.62, p.1723, 1940.
- BUNZL, K.; SCHMIDT, W.; SANSONI, B. Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV- Adsorption and desorption of  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , and  $Ca^{2+}$  by peat. **Journal of Soil Science**, v.27, p.32-41, 1976.
- CARLAND, R.M.; APLAN, F.F. Use of natural sedimentary zeolites for metal ion recovery from hydrometallurgical solutions and for the environmental remediation of acid mine drainage, In: SME. **Proceedings XIX International Mineral Processing Congress** Colorado, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1995. p.95-100 .
- CHANEY, R.L.; HUNDERMANN, P.T. Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v.51, n.1, p.17-21, 1979.
- CHRISTMAN, R.F. et al. **The natural environment: wastes and control**. Pacific Palisadas, Good Year Publishing Company, Inc., 1973.
- CLARKE, L.B. **Coal mining and water quality**. London, IEA Coal Research, 1995.
- CONNER, J.R. Stabilizing hazardous waste. **Chemtech** . p.35-44, December, 1993.

- COUILLARD, D. The use of peat in wastewater treatment. A review. **Water Resources Research**, v.28, n.6, p.1261-1274, 1994.
- COUILLARD, D. Appropriate wastewater management technologies using peat. **Journal of Environmental Systems**, v.21, n.1, p.1-20, 1992.
- CRIST, R.H. et al. Interaction of metals and protons with algae. 4 - ion exchange vs adsorption models. **Environmental Science and Technology**, v.28, n.11, p.1859-1866, October, 1994.
- CRIST, R.H. et al. Uptake of metals on peat moss: an ion-exchange process. **Environmental Science and Technology**, v.30, n.8, p.2456-2461, August, 1996.
- D'AVILA, J.S.; MATOS, C.M.; CAVALCANTI, M.R. Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. **Water Science and Technology**, v.26, p.2309-2312, 1992.
- D'AVILA, J.S. Turfa : um recurso natural para novos produtos, In: . **Anais da Associação Brasileira de Química** n. 1 , 4ed. Rio de Janeiro, ASB, 1987. p.7-32 .
- DIJK, H.V. Cation Binding of Humic Acids. **Geoderma**, v.5, p.53-67, 1970.
- DISSANAYAKE, C.B.; KRITSOTAKIS, K. The geochemistry of Au and Pt in peat and algal mats - a case study from Sri Lanka. **Chemical Geology**, v.42, p.61-79, 1984.
- DISSANAYAKE, C.B.; WEERASOORIYA, S.V.R. Peat as a metal-trapping material in the purification of industrial effluents. **International Journal of Environmental Studies**, v.17, n.3-4, p.233-238, 1981.
- DOWN, C.G.; STOCKS, J. **Environment Impact of Mining**. London, Applied Sciences Publishers, 1978.
- DOYLE, F.M.; DUYVESTYEN, S.; SREENIVASARAO, K. The use of ion flotation for detoxification of metal-contaminated waters and process effluents, In: SME. **Proceedings XIX International Mineral Processing Congress Colorado**, SME, 1995. p. .
- DOYLE, W.S. **Strip mining of coal: environmental solutions**. New Jersey, Noyes Data Corporation, 1976. (Pollution Technology Review, n.27)
- DUBININ, M.M. Adsorption in micropores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.23, p.487-499, 1967.
- DU RIETZ, C. Chemisorption of collectors, In: . **Proceedings in Flotation International Mineral Process Congress** , Università Di Cagliari, 1975. p.13-29 .

- ECKENFELDER JR, W.W.; PATOCZKA, J.; WATKIN, A.T. Wastewater Treatment. **Chemical Engineering**, p.60-74, 2 Sep, 1985.
- EKMAN, E. Peat as raw material for metallurgical coke and activated carbon. **Bulletin of International Peat Society**, v.7, p.39-49, 1975.
- EKMAN, E.; ASPLUND, D. **Peat in Wastewater Treatment**. Otaniemi, Technical Research Centre of Finland, 1975. (International Peat Society Symposium Peat Chemistry and Physics, Research Report n.5)
- EMBRAPA, ed. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. Rio de Janeiro, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1979.
- EVEREST, D.H. Thermodynamics of adsorption from solutions, In: **Fundamentals of Adsorption** London,, 1984. p.1-22 .
- FALK, M.; SMITH, D.G. Structure of carboxyl groups in humic acids. **Nature**, v.200, p.569-570, 9 Nov, 1963.
- FARMER, V.C.; MORRISON, R.I. Chemical and infrared studies on phragmites peat and its humic acid. **Scientific Proceedings Royal Dublin Society** , A, v.1, n.4, p.85-104, 1960.
- FARNHAM, R.S.; BROWN, J.L. Advanced wastewater treatment using organic and inorganic materials. Part I: use of peat and peat-sand filtration media, In: **Proceedings 4th International Peat Congress**. Otaniemi, june 25-30 Helsinki, Finland, International Peat Society, 1972. p.287-298 . (Peat chemistry and physics).
- FATMA; UFRGS, eds. **Estudos sobre o impacto ecológico da mineração de carvão na região sul do Estado de Santa Catarina**. Porto Alegre, 1978.
- FEIGL, F. **Specific and Special Reactions**. New York, Elsevier Publishing, 1940.
- FERGUSON, J.E. **The heavy elements: : chemistry, environmental impact and health effects**. Oxford, Pergamon Press, 1991.
- FUCHSMAN, C.H. **Peat - industrial chemistry and technology**. New York, Academic Press, 1980.
- FUERSTENAU, M.C., ed. **Flotation - A.M. Gaudin Memorial Volume**. v. 1, New York, AIME, 1976.
- GARRELS, R.M.; CHRIST, C.L. **Solutions, minerals and equilibria.**, Harper Row, 1965.

- GILES, C.H. ET AL. Studies in adsorption. *Journal of Chemical Society*, p.3973-3993, 1960.
- GIRTS, M.A.; KLEINMANN, R.L.P. Constructed wetlands for treatment of acid mine drainage: a preliminar review, In: . **Proceedings of National Symposium on Mining, Hydrology, Sedimentology and Reclamation Kentucky**, Lexington, University of Kentucky, 1986. p.166-171 .
- GLOOSCHENKO, W.A.; CAPOBLANCO, J.A. Trace element content of northern Ontario peat. *Environmental Science and Technology*, v.16, n.3, p.187-188, 1982.
- GOODARZI, F. Inorganic constituents of coal and their impact on coal quality. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, v.87, n.983, p.47-56, September, 1994.
- GOSSET, T.; TRANCART, JEAN-L.; THVENOT, D.R. Batch metal removal by peat. *Water Research*, v.20, n.1, p.21-26, 1986.
- GRAVELLE, D.V.; LANDREVILLE, A. Caracterisation de la tourbe pour le traitement des eaux uses d'abattoirs. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.58, n.2, p.235-240, 1980.
- GRIFFITH, S.M.; SCHNITZER, M. The isolation and characterization of stable metal organic complexes from tropical volcanic soils. *Soil Science*, v.120, n.4, p.126-132, 1975.
- GRIMSHAW, R.W.; HARLAND, C.E. **Ion-exchange: introduction to theory and practice**. London, The Chemical Society, 1975. (The Chemical Society Monographs for Teachers, n§ 29)
- HAGGERTY, G.M.; BOWMAN, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*, v.28, n.3, p.452-458, 1994.
- HAYES, P.C. **Process selection in extractive metallurgy**. Brisbane, Hayes Publishing, 1985.
- HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v.17, p.71-77, 1996.
- HYNES, T.P.; BLANCHETTE, M.C., eds. **Proceedings of Sudbury '95 - Mining and the Environment**. Ottawa, CANMET, 1995. 3v.
- IBRAM, ed. **Mineração e Meio Ambiente**. Brasília, Instituto Brasileiro de Mineração, 1992.

- INISHEVA, L.I. et al. Application of highly sensitive methods for peat analysis. **Journal of Analytical Chemistry of the USSR**, v.51, n.3, p.296-299, 1996.
- JAYNES, D.B.; ROGONSKI, A.S.; PIONKE, H.B. Acid mine drainage from reclaimed coal strip mines. **Water Resources Research**, v.20, n.2, p.233-242, February, 1984. 1.Model description
- JIANG, JIA-Q.; GRAHAM, N.J.D. Pre-polymerised inorganic coagulantes for treating water and waste water. **Chemistry & Industry**, n.10, p.388-391, 19 May, 1997.
- JIMENEZ, C.S. Analytical pyrolysis of humic substances: pitfalls, limitations, and possible solutions. **Environmental Science and Technology**, v.28, n.11, p.1773-1780, October, 1994.
- JR SCHMITT, A. Impacto Ambiental da mineração de carvão. **Brasil Mineral**, Ano VII, n.71, p.62-70, out., 1989.
- KADLEC, R.H.; RATHBUN, M.A. Copper sorption on peat, In: Fuchsman, C.H.; Spigarelli, S.A. **Proceedings of International Symposium on Peat Utilization** Bemidji, Minnesota, Bemidji State University, 1983. p.351-364 .
- KARCZ, A.; BURMISTRZ, P. The treatment of coke plant waste water with coke dust from a dry-quenching installation. **Cokemaking International**, v.7, n.1, p.49-53, 1995.
- KARR JR, C., ed. **Analytical Methods for Coal and Coal Products**. v. I e II New York, Academic Press, 1978.
- KIEHL, E.J. **Fertilizantes Orgânicos**. São Paulo, Editora Agronômica Ceres, 1985.
- KINNEY, C.R.; DOUCETTE, E.I. Infra-red spectra of a coalification series from cellulose and lignin to anthracite. **Nature**, v.182, p.785-786, 20 Sept, 1958.
- KLEINMANN, R.L.P. Treatment of acid mine water by wetlands, In: . **Proceedings of a Technology Transfer Seminar in Control of Mine Drainage**. Pittsburgh, April 3-4 USBM Information Circular, IC 9027. Pennsylvania, US Bureau of Mines, 1985. p.48-52 .
- KLEINMANN, R.L.P.; CRERAR, D.A.; PACELLI, R.R. Biogeochemistry of acid mine drainage and a method to control acid formation. **Mining Engineering**, p.300-305, March, 1981.
- KOSAREVICH, I.V. Structural-rheological properties of peat dispersions. **Torfyanaya Promyshlennost**, v.10, p.16-18, 1988.

- LALANCETTE, J.M.; COUPAL, B. Recovery of mercury from polluted water through peat treatment, In: . **Proceedings Symposium on Peat Moss in Canada** Québec, University of Sherbrook, 1972. p.213-217 .
- LEAHY, J.J.; BIRKINSHAW, C. The chemical and physical structure of peat bitumens. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.53, p.57-65, 1992.
- LEAL FILHO, L.S. **Pesquisa de metodologias de monitoramento de efluentes de usinas de tratamento de minérios**. São Paulo, USP/Escola Politécnica, 1994. (Relatório final de projeto de pesquisa)
- LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York, Plenum Press, 1982.
- LIMPITLAW, D. Sediments as indicators of wetland efficacy in ameliorating acid mine drainage. **Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy**, v.96, n.7, p.309-316, Dec, 1996.
- LOVELOCK, J. **As eras de Gaia: a biografia da nossa Terra viva**. Rio de Janeiro, Editora Campus, 1991.
- LOXHAM, M.; BURGHARDT, W. Peat as a barrier to the spread of micro-contaminants to the groundwater, In: Fuchsman, C.H.; Spigarelli, S.A. **Proceedings of International Symposium on Peat Utilization** Minnesota, Bemidji State University, 1983. p.337-349 .
- LUDWIG, G.; ZRKENDRFER, E. Traveling-bed filtration plant for purification of heavy metal-bearing process water using dark peat granulate. **TELMA**, v.18, p.285-300, 1988.
- LYALIKOV, Y. Ion-Exchange, In: . **Physicochemical Analysis** Moscow, MIR, 1968. cap.XIV, vol., p.515-520 :trad. David Sobolev .
- MALVERN INSTRUMENTS Ltd, ed. **Zeta potential measurements with Zetamaster**. Worcestershire, UK, Malvern, 1994. (Cat logo)
- MARANÓN, E.; SASTRE, H. Ion exchange equilibria of heavy metals onto chemically modified apple residues. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v.9, n.3, p.515-531, 1991.
- MARE, H.W.V.D.; BEUTELSPACHER, H. **Atlas of infrared spectroscopy of clay minerals and their admixtures**. Amsterdam, Elsevier, 1976.
- MARGULIS, S., ed. **Meio Ambiente: aspectos técnicos e econômicos**. Rio de Janeiro, IPEA/PNUD, 1990.



- MARTIM NETO, L.; VIEIRA, E.M.; SPOSITO, G. Mechanism of atrazine sorption by humic acid : a spectroscopic study. **Environmental Science and Technology**, v.28, n.11, p.1867-1873, 1994.
- MARTINS, A.M.; SILVA, A. **Caracterização das ocorrências de turfa do Estado do Rio de Janeiro**. v. 4 - Boletim técnico Niterói, Departamento de Recursos Minerais- DRM, 1982.
- MATOS, C.M.A. et al. Turfa ativada um despoluente de metais pesados II : a capacidade de adsorção da turfa ativada, In: . **Anais do XXVIII Congresso Brasileiro de Química** .1988.
- MATTSON, J.S.; et all Surface chemistry of active carbon. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.31, n.1, p.116-130, September, 1969.
- MATTUSCHKA, B.; STRAUBE, G. Biosorption of metals by a waste biomass. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.58, n.2, p.57-63, 1993.
- MCKAY, G. ET AL. Colour removal from effluent using peat-batch and fixed bed studies. 18; 285-300; **Symposium Series**, Nr 59; Institute of Chemical Engineers; 8, 1980.
- MCKAY, G.; ALLEN, S.J. Surface mass transfer processes using peat as an adsorbent for dyestuffs. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v.58, n.4, p.521-526, 1980.
- MCKAY, G.; PORTER, J.F. Equilibrium parameters for the sorption of copper,cadmium and zinc ions onto peat. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.69, p.309-320, 1997.
- MCKINLEY, J.P.; JENNE, E.A. Experimental investigations and review of the "solids concentration" effect in adsorption studies. **Environmental Science and Technology**, v.25, n.12, p.2082-2087, Dec, 1991.
- MCLELLAN, J.K.; ROCK, C.A. The application of peat in environmental pollution control: a review. **International Peat Journal**, v.1, p.1-14, 1986.
- MCNULTY, J.T. The many faces of ion-exchange resins. **Chemical Engineering**, v.104, n.6, p.94-100, June, 1997.
- MERIAN, E. , ed. **Metals and their compounds in the environment** . New York, VCH, 1991.
- MOIR, D.N. Recent developments in mineral processing and their economic implications, In: . **Economics of Minerals Engineering** London, Mining Journal Books, 1976. cap.Paper 6, vol., p.124-129 .

- MORGAN, J.J.; STUMM, W. Chemical process in the environmental, relevance of chemical speciation, In: Merian, E. **Metals and their compounds in the environment**. New York, VCH, 1991. p.67-103 .
- MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química Orgânica**. 4ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.
- MORTENSEN, J.L.; SCHWENDINGER, R.B. Electrophoretic and spectroscopic characterization of high molecular weight components of soil organic matter. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.27, n.2, p.201-208, 1963.
- MURTHY, R.S.S.; HOLZBECHER, J.; RYAN, D.E. Trace element preconcentration from aqueous solutions on a solid phase. **Review of Analytical Chemistry**, v.6, p.113-150, 1982.
- NATARAJAN, K.A.; IWASAKI, I. Eh measurements in hydrometallurgical systems. **Mineral Science and Engineering**, v.6, n.1, p.?, 1974.
- OLIVEIRA, J.M.S.; AVILA, E.P.F. Avaliação do impacto químico ambiental provocado por uma exploração mineira. Um caso de estudo na Mina de Jales. **Estudos, Notas e Trabalhos do IGM**, v.37, p.25-50, 1995.
- ONG, H.L.; SWANSON, V.E. Adsorption of copper by peat, lignite and bituminous coal. **Economic Geology**, v.61, p.1214-1231, 1966.
- OSBORNE, D.G. Disposal and environmental factors, In: **Coal Preparation Technology** London, Graham & Trotman, 1988. p.924-927 .
- PAINTER, T.J. Preservation in peat. **Chemistry & Industry**, n.12, p.421-424, 17 June, 1991.
- PAREKH, B.S. Get your process water to come clean. **Chemical Engineering**, v.98, n.1, p.71-85, Jan, 1991.
- PARKASH, S.; BROWN, A.S. Use of peat and coal for recovering zirconium from solution. **Canadian Mining and Metallurgical Bulletin**, v.69, n.771, p.59-64, July, 1976.
- PARKS, G.A. Adsorption in the marine environment, In: Riley, J.P.; Skirrow, G. **Chemical oceanography** 2ed. London, Academic Press, 1965. cap.4, vol.1, p.241-308 .
- PERIASAMY, K.; NAMASIVAYAM, C. Process development for removal and recovery of cadmium from wastewater by low-cost adsorbent: adsorption rates and equilibrium studies. **Industrial Engineering and Chemical Research**, v.33, n.2, p.317-320, Feb, 1994.

- PERRIN, M.B. **An introduction to the chemistry of rocks and minerals.** London, Edward Arnold, 1975.
- PESAVENTO, B.G. Factors to be considered in the use of wetlands to treat acid mine drainage, In: **Proceedings of Acid Mine Drainage Seminar/ Workshop.** Halifax, march 23-26 Ottawa,, 1987. p.499-505 .
- POOTS, V.J.P.; MCKAY, G. Flow characteristics and parameters relating to the use of peat and wood as cheap adsorbent materials for waste water purification. **Scientific Proceedings Royal Dublin Society** , Series A, v.6, n.15, p.409-440, 1980.
- PROCESS PROFILE Recover chemicals from wastewater. **Environmental Engineering World**, p.33-35, January-February, 1995.
- RASPOR, B. Metals and metal compounds in waters, In: Merian, E. **Metals and their compounds in the environment** New York, VHC, 1991. p.233-253 .
- REED, B.E.; MATSUMOTO, M.R. Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm. **Separation Science and Technology**, v.28, n.13&14, p.2179-2195, 1993.
- REVISTA BRASILEIRA DE ENGENHARIA **Simpósio Turfa : Energia e Produtos.** Rio de Janeiro, COPPE/UF RJ, 1986.
- RICE, J.A.; LIN, J.S. Fractal nature of humic materials. **Environmental Science and Technology**, v.27, n.2, p.413-414, 1993.
- RITCEY, G.M. **Tailings Management.** New York, Elsevier, 1989. (Process Metalurgy, 6)
- RIVEROS, P.A. Applications of ion exchangers to the treatment of acid mine drainage, In: **Proceedings of Sudbury'95- Conference on Mining and Environment.** Ontario, may 28- june 1 Ottawa, 1995.
- ROBERTSON, A.MACG.; RÖHRS, R.G. Sulfate removal of acid mine drainage water after lime treatment, In: Hynes, T.P.; Blanchette, M.C. **Proceedings of Sudbury '95 - Mining and the Environment** Ottawa, CANMET, 1995. p.575-586 .
- ROSENE, M.R.; MANES, M. Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. **The Journal of Physical Chemistry**, v.81, n.17, p.1651-1657, 1977.
- RUMP, H.H.; KRIST, H. Specialized soil analyses, In: **Laboratory manual for the examination of water, wastewater and soil** Weinheim, VCH Verlagsgesellschaft, 1988. p.151-157 .

- RUPP, M.T.C. **Utilização de zeólitas no tratamento de efluentes inorgânicos.**, 1996. 218p. Dissertação (Doutorado). COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro.
- SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the Hydrocycle.** New York, Springer-Verlag, 1984.
- SANCHEZ SERGIO, L.E. et al. Cumulative impacts and environment liabilities in the Santa Catarina coalfield in Southern Brazil, In: **Proceedings International Conference Environment Technology** Australia, Perth University, 1994. p.75-84 . (Environmental liabilities in a coal fields).
- SANTOS, M.D.C.; CORREIA, J.C.G. **Projeto Utilização de Turfa.** Relatório Final. RP 07/86 . Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral, 1986.
- SAWYER, N.C.; PERRY, MCC.L. **Chemistry for environment engineering.** Tokyo, McGraw-Hill, 1978. (Chemical Engineering Series)
- SCHEEREN, P.J.H.; KOCH, R.O.; BUISMAN, C.J.N. Geohydrological containment system and microbial water treatment plant for metal-contaminated groundwater at Buldeco, In: **Proceedings International Symposium - World Zinc'93.** 10-13 October Hobart,, 1993. p.CS 6.1-6.6 .
- SCHMITT, H.W.; STICHER, H. Heavy metal compounds in the soil, In: Merian, E. **Metals and their compounds in the environment** New York, VHC, 1991. p.311-331 .
- SEC. EST. CIÊNCIAS. TEC. DAS MIN. ENER. Aspectos ambientais. In: **Diagnóstico do carvão mineral catarinense** Florianópolis, Governo Estado SC, 1990. cap.VII.
- SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Protocolo Carvão..** Compatibilização entre a expansão da oferta e demanda de carvão mineral para a geração termelétrica e a política nacional de meio ambiente. CETEM, Rio de Janeiro. Brasília, SCT, 1992. (Relatório da Subcomissão de Tecnologias)
- SILVA, E.F.D.; PATINHA, C.; FONSECA, E.E.C. Impacte de uma mina abandonada na qualidade de agua de superficie: o exemplo da Mina das Talhadas. **Estudos, Notas e Trabalhos do IGM**, tomo 37, p.51-58, 1995.
- SILVA, M.R.D. ET AL. Metal contamination in surface sediments of mangroves, lagoons and southern bay in Florianopolis island. **Environmental Technology**, v.17, n.10, p.1035-1046, October, 1996.
- SILVA, R.C.M. **Estudos tecnológicos em turfa.** RP 24/84 Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral-CETEM, 1984.

- SILVA, R.C.M.; APPARICIO, L.S. **Lavra experimental e aproveitamento da turfa de Rio Tinto.** RP22/84. Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia Mineral -CETEM, 1984.
- SKIBA, U. et al. Peat acidification in Scotland. *Nature*, v.337, p.68-69, 5 January, 1989.
- SME, ed. **Proceedings XIX International Mineral Processing Congress.** v. 4 - Mineral waste and the environmental Colorado, USA, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1995.
- SMITH, A.L. Infrared Spectroscopy, In: I.M.Kolthoff; Philip J.Elving; Ernest B.Sandell. **Treatise on Analytical Chemistry.** Part 1 - Theory and Practice New York, Interscience Publishers, 1965. cap.66, vol.6, p.3534-3743 .
- SMITH, D.G.; LORIMER, J.W.; SMITH, D.G. An examination of the humic acids of sphagnum peat. *Canadian Journal of Soil Science*, v.44, p.77-87, Feb, 1964.
- SNOEYINK, V.L.; WEBER JR, W.J. The surface chemistry of active carbon. A discussion of structure and surface functional groups. *Environmental Science and Technology*, v.1, n.3, p.228-234, March, 1967.
- SOBOLEWSKI, A.; GOERMELY, L.; KISTRITZ, R.U. Copper removal from mine drainage by an experimental wetland at Bell Copper Mine, Smithers, BC, In: Hynes, T.P.; Blanchette, M.C. **Proceedings of Sudbury'95 Mining and Environment**, Ontario, Canada Ottawa, CANMET, 1995. p.683-692 .
- SONIASSY, R.N. Adsorption of odours by peat moss. *Canadian Mining and Metallurgical Bulletin*, v.67, n.748, p.95-98, August, 1974.
- SOUZA, N.A.D. **Apostila de Infravermelho.** partes 1 e 2. Niterói, Instituto de Química / UFF, 1982.
- SOUZA, V.P. **Drenagem ácida do esteril piritoso de uma mina de urânio de Poços de Calda : interpretação e implicações ambientais.**, 1995. 141p. Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica da USP, Sao Paulo.
- SPEIGHT, J.G. Assessment of structures in coal by spectroscopic techniques, In: Clarence Karr, J. **Analytical Methods for Coal and Coal Products** New York, Academic Press, 1978. p.75-101 .
- SPOSITO, G. Trace metals in contaminated waters. *Environmental Science and Technology*, v.15, n.4, p.396-403, April, 1981.
- STUMM, W. **Chemical of the solid-water interface - processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems.** New York, John Wiley & Sons, 1992.

- STUMM, W.; MORGAN, J.J. **Aquatic chemistry - an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. 2ed. New York, John Wiley & Sons, 1981.
- SZALAY, A. Accumulation of uranium and other micrometals in coal and organic shales and the role of humic acids in these geochemical enrichments. **Arkiv för mineralogi och geologi**, v.5, n.3, p.23-36, 1969.
- TAN, K.H. Infrared spectra of humic and fulvic acids, containing silica, metal ions, and hygroscopic moisture. **Soil Science**, v.123, n.4, p.235-240, April, 1977.
- TEIXEIRA, E.C. et al. A preliminar study of metals in sediments from areas influenced by coal processing and steel industry activities - baixo Jacuí region, RS-Brazil. **Environmental Technology**, v.18, n.6, p.581-592, June, 1997.
- THORPE, V.A. Collaborative study of cation exchange of peat materials. **Journal of the AOAC**, v.56, n.1, p.154-158, 1973.
- THUN, R.; FAGERNS, L.; BRANDT, J. Use of thermally treated peat for water purification, In: C.H.Fuchsman; S.A.Spigarelli. **Proceedings International Symposium on Peat Utilization** Minnesota, Bemidji State University, 1983. p.365-379 .
- THURMAN, E.M.; MALCOLM, R.L. Preparative isolation of aquatic humic substances. **Environmental Science and Technology**, v.15, n.4, p.463-466, April, 1981.
- TUMMAVUORI, J.; AHO, M. On the ion - exchange properties of peat. Part II. **SUO**, v.31, p.79-83, 1980.
- TUMMAVUORI, J.; AHO, M. On the ion - exchange properties of peat. Part I. **SUO**, v.31, n.4, p.45-51, 1980.
- VIRARAGHAVAN, T.; AYYASWAMI, A. Use of peat in water pollution control : a review. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v.14, p.230-233, 1987.
- WEBER, W.J.; VLIET, B.M.VAN Synthetic adsorbents and activated carbons for water treatment: statistical analyses and interpretations. **Journal American Water Works Association**, v.73, n.8, p.426-431, 1981.
- WEBER JR, W.J. Adsorption, theory, concepts and models, In: Slejko, F.L. **Adsorption Technology** New York, Marcel Dekker Inc., 1985. cap.1, vol., p.1-32 . (Chemical Industries, v.19).
- WOLF, A. et al. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the absorption of  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$ , by humic substances. **Chemosphere**, v.6, n.5, p.207-213, 1977.

- YARIV, S.; CROSS, H. **Geochemistry of colloid systems.** New York, Springer-Verlag, 1979.
- YOUNG, P. The "new science" of wetland restoration. **Environmental Science and Technology**, v.30, n.7, p.292A-296A, July, 1996.
- YUNES, S. **Explanation and application of the physisorption and the chemisorption technics in the characterization of solids in general and catalysts in particular.** GA, USA, Micrometrics Instruments Corporation, s.d. (Catalogo)
- ZIECHMANN, W. Spectroscopic investigations of lignin, humic substances and peat. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v.28, p.1555-1566, 1964.

