



**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL**  
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO, INOVAÇÃO E  
DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO  
COORDENADORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS

**UTILIZAÇÃO DE UM ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE  
PIRENO EM MEIO AQUOSO**

**FRANCINE GIRARDELLO**

Caxias do Sul

2011

FRANCINE GIRARDELLO

**UTILIZAÇÃO DE UM ADSORVENTE NATURAL PARA REMOÇÃO DE  
PIRENO EM MEIO AQUOSO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela

Co-Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Andreia Neves Fernandes

Caxias do Sul, 07 de Julho de 2011.

---

**Trabalho Financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Universidade de Caxias do Sul  
UCS - BICE - Processamento Técnico

G519u Girardello, Francine, 1984-  
Utilização de um adsorvente natural para remoção de pireno  
em meio aquoso / Francine Girardello. 2011.  
75 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul,  
Programa de Pós-Graduação em Materiais, 2011.  
Orientador: Prof. Dr. Marcelo Giovanela ; co-orientadora:  
Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Andreia Neves Fernandes.

1. Adsorção. 2. Turfa. 3. Pireno. I. Título.

CDU: 544.723

Índice para o catálogo sistemático:

1. Adsorção	544.723
2. Turfa	553.97
3. Pireno	547.681

Catalogação na fonte elaborada pela Bibliotecária  
Marcia Carvalho Rodrigues – CRB 10/1411

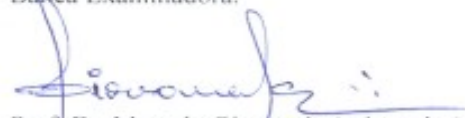
“Utilização de um adsorvente natural para remoção de pireno em meio aquoso”.

**Francine Girardello**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Materiais da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, Área de Concentração: Processamento e Simulação de Materiais.

Caxias do Sul, 07 de julho de 2011.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Marcelo Giovanela (orientador)  
Universidade de Caxias do Sul



Profa. Dra. Andreia Neves Fernandes (co-orientadora)  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Dra. Thalita Grando Rauen  
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Dra. Vania Elisabete Schneider  
Universidade de Caxias do Sul



Dr. Rodrigo Leonardo de Oliveira Basso  
Universidade de Caxias do Sul



Dra. Janaina da Silva Crespo  
Universidade de Caxias do Sul

## PUBLICAÇÕES DO AUTOR

**Artigo:** Chemical and spectroscopic characterization of subtropical Brazilian peat samples.

**Autores:** Francine Girardello, Andreia Neves Fernandes, Valdemar Inocêncio Esteves, Maria Marta de Souza Sierra, Janaina da Silva Crespo, Israel Jacob Rabin Baumvol, Marcelo Giovanela.

**Periódico:** Journal of Molecular Structure (*submetido*).

**Artigo:** Adsorptive removal of pyrene from aqueous solution by Brazilian peat samples.

**Autores:** Francine Girardello, Marcelo Giovanela, Andreia Neves Fernandes.

**Periódico:** Journal of Hazardous Materials (*em preparação*).

**Capítulo de livro:** Structure and properties of subtropical Brazilian peat samples.

**Autores:** Andreia Neves Fernandes, Francine Girardello, Maria Marta de Souza Sierra, Marcelo Giovanela.

**Livro:** Peat: Formation, Uses and Biological Effects (*aceito*).

## TRABALHOS APRESENTADOS

**Congresso:** VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2009, Pelotas – RS, Brasil.

**Título:** Avaliação das características físico-químicas de turfas, antes e após o tratamento ácido, como uma alternativa para a remoção de poluentes emergentes.

**Autores:** Francine Girardello, Marcelo Giovanela e Andreia Neves Fernandes.

**Congresso:** VIII Encontro Brasileiro de Substâncias Húmicas, 2009, Pelotas – RS, Brasil.

**Título:** Avaliação das propriedades espectrais de turfas e de solos após a extração de suas substâncias húmicas.

**Autores:** Francine Girardello, Andreia Neves Fernandes e Marcelo Giovanela.

“Tudo chega com o tempo, para quem sabe esperar.”

Goethe

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por tudo;

Aos meus pais, Alceu e Rose, pela educação, amor e segurança de sempre;

Aos meus irmãos, Fabiano e Karine, pelo carinho e apoio, em que muitas vezes diziam “Tine, chega de estudar!”;

Ao meu amor Fábio, pelo companheirismo, amor, compreensão e paciência;

Aos meus orientadores, Professor Marcelo e Professora Andreia, pelo ensino, apoio, confiança, pelas incansáveis explicações e pela amizade. Vocês foram as pessoas que mais se dedicaram, contribuíram e me ajudaram durante esse tempo de aprendizado, muito obrigada!;

Ao professor Israel, pelo incentivo e pela bolsa cedida de seu projeto Nanobiotecnologia;

As minhas amigas de São Marcos, que tanto escutaram eu dizer “Hoje não posso”. São pessoas que depositaram confiança em mim, me incentivaram, escutaram minhas lamentações, assistiram minhas apresentações... Vocês me deram força, muito obrigada!

As minhas amigas de Erechim e Caxias, pela parceria e amizade. Eu adorei conhecer pessoas como vocês. Quero que nossa amizade permaneça assim sempre;

A Marga, pela nossa amizade e pelo carinho de sempre;

Ao meu Xexe, que esteve, literalmente, ao meu lado durante todo o tempo em que eu estive escrevendo esta dissertação;

A CAPES, pelo auxílio financeiro;

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Materiais;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse realizado.

**Muito obrigada a todos que me fizeram acreditar que isso tudo podia dar certo!**



## Sumário

Sumário.....	vi
Lista de Figuras .....	viii
Lista de Tabelas .....	ix
Lista de Símbolos e Abreviaturas.....	x
RESUMO .....	xii
ABSTRACT .....	xiii
CAPÍTULO I.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1 PIRENO.....	14
1.2 ADSORÇÃO .....	17
1.3 TURFA .....	18
CAPÍTULO II.....	23
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 OBJETIVO GERAL.....	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
CAPÍTULO III .....	24
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 REAGENTES E SOLVENTES .....	24
3.2 VIDRARIA.....	24
3.3 AMOSTRAGEM.....	25
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA .....	27
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	27
3.4.2 Análise elementar (CHNS).....	28
3.4.3 Análise termogravimétrica (TG) .....	29
3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FT-IR) .....	29
3.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado sólido (RMN $^{13}\text{C}$ ).....	30
3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO .....	31
3.5.1 Preparo das soluções.....	31
3.5.2 Medidas de fluorescência .....	32

3.5.3 Adsorção do pireno.....	33
CAPÍTULO IV .....	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA .....	35
4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	35
4.1.2 Análise elementar (CHNS).....	37
4.1.3 Análise termogravimétrica (TG) .....	39
4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> (FT-IR) .....	42
4.1.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>13</sup> C no estado sólido (RMN <sup>13</sup> C) ...	45
4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO PIRENO .....	48
4.2.1 Medidas de Fluorescência .....	48
4.2.2 Efeito do tempo de contato e concentração inicial do pireno.....	48
4.2.3 Isotermas de equilíbrio de adsorção .....	55
4.2.4 Parâmetros cinéticos .....	59
4.2.5 Parâmetros termodinâmicos .....	61
CAPÍTULO V .....	63
5. CONCLUSÃO.....	63
6. PERSPECTIVAS DESTE TRABALHO .....	64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	65

## Lista de Figuras

Figura 1. Fórmula estrutural do pireno.....	16
Figura 2. Formação de turfeiras em áreas de inundação. ....	19
Figura 3. Processo de formação de turfeiras em lagoas. ....	20
Figura 4. Imagem aérea das turfeiras em Balneário Arroio do Silva (SC).....	25
Figura 5. Amostras de turfa antes da secagem. ....	26
Figura 6. Capela com ventilação para a secagem das amostras de turfa. ....	27
Figura 7. Espectro de fluorescência do pireno. ....	32
Figura 8. Agitador mecânico utilizado nos ensaios de adsorção. ....	34
Figura 9. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de turfa (magnificação de 200 x). ....	35
Figura 10. Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de turfa (magnificação de 500 x). .....	36
Figura 11. Curvas de TG (—) e DTG (.....) das amostras de turfa. ....	40
Figura 12. Espectros de FT-IR das amostras de turfa.....	42
Figura 13. Espectros de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido das amostras de turfa. ....	45
Figura 14. Curva de calibração externa do pireno.....	48
Figura 15. Quantidade de massa adsorvida de pireno pelas amostras de turfa. ....	50
Figura 16. Porcentagem de remoção do pireno pelas amostras de turfa. ....	53
Figura 17. Isotermas de Freundlich para as amostras de turfa na adsorção do pireno. ....	58

**Lista de Tabelas**

Tabela 1. Classificação das turfas pelo grau de decomposição. ....	21
Tabela 2. Composição elementar e razões atômicas das amostras de turfa. ....	37
Tabela 3. Resultados de TG/DTG para as amostras de turfa estudadas. ....	41
Tabela 4. Atribuições das possíveis bandas de absorção no infravermelho de amostras de turfa. ....	44
Tabela 5. Atribuições das regiões definidas nos espectros de RMN <sup>13</sup> C de amostras de turfa. ....	46
Tabela 6. Percentuais relativos das principais regiões dos espectros de RMN <sup>13</sup> C no estado sólido das amostras de turfa. ....	46
Tabela 7. Resultados relativos à remoção do pireno pelas amostras de turfa. ....	52
Tabela 8. Parâmetros de Freundlich para a adsorção do pireno pelas amostras de turfa. ....	58
Tabela 9. Parâmetros cinéticos da remoção do pireno pelas amostras de turfa. ....	60
Tabela 10. Parâmetros termodinâmicos da remoção do pireno pelas amostras de turfa. ....	62

**Lista de Símbolos e Abreviaturas**

$\mu\text{g}$	micrograma
$\mu\text{m}$	micrômetro
$\mu\text{s}$	microsegundo
cm	centímetro
DTG	primeira derivada da curva termogravimétrica
eV	eletronvolt
FT-IR	espectroscopia de infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i>
g	grama
h	hora
HF	ácido fluorídrico
HPA	hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
keV	quiloeletronvolt
kHz	quiloHertz
$K_{ow}$	coeficiente de partição octanol-água
L	litro
MEV	microscopia eletrônica de varredura
mg	miligrama
MHz	megaHertz
min	minuto
mL	mililitro
mm	milímetro
ms	milissegundo
nm	nanômetro
°C	graus Celsius
pH	potencial hidrogeniônico
ppm	partes por milhão
RMN $^{13}\text{C}$	ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$
rpm	rotações por minuto
s	segundo

SH	substâncias húmicas
TD	turfa decomposta
TF	turfa fibrosa
TG	análise termogravimétrica
U.S. EPA	Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana
v	volume
$\delta$	deslocamento químico
$\lambda$	comprimento de onda

## RESUMO

Neste trabalho, duas amostras de turfa (uma decomposta - TD, e outra fibrosa - TF), foram caracterizadas através de várias técnicas instrumentais, incluindo a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise elementar (CHNS), a análise termogravimétrica (TG), a espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (RMN  $^{13}\text{C}$ ). Após a caracterização, essas amostras foram utilizadas em ensaios de adsorção para a avaliação do potencial de remoção das turfas frente ao contaminante pireno em meio aquoso. De modo geral, os resultados revelaram que ambas as amostras são estruturalmente muito semelhantes entre si. Com relação ao processo de adsorção do pireno pelas duas amostras em solução aquosa, foi possível verificar que o mesmo apresentou elevada eficiência, atingindo 91% de remoção para a TD e 92% para a TF. Além disso, o processo de adsorção parece ocorrer em múltiplas camadas, uma vez que dentre as isotermas de adsorção avaliadas, o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais. A cinética de adsorção foi avaliada por meio das equações de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, sendo o segundo mecanismo mais adequado para avaliar o processo. Dados termodinâmicos revelaram que a adsorção do pireno pelas amostras de turfa é um processo espontâneo nas condições experimentais utilizadas. Finalmente, os resultados obtidos mostram que a eficiência de remoção associada às amostras de turfa abre perspectivas para a sua utilização na remoção desse contaminante de soluções aquosas.

## ABSTRACT

In this study, two peat samples (one decomposed – DP, and another fibrous – FP) were characterized by several instrumental techniques, including scanning electron microscopy (SEM), elemental analysis (CHNS), thermogravimetric analysis (TGA), Fourier Transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and  $^{13}\text{C}$  solid-state nuclear magnetic resonance ( $^{13}\text{C}$  NMR). These same samples were later used in adsorption tests for assessing the potential removal of peat against the pyrene contaminant. Although the TF present some vegetable structures newer than the TD, the results revealed that both samples are structurally very similar. Regarding the adsorption of pyrene by two samples in aqueous solution, it was possible to verify that it has a high efficiency, reaching 91% removal for the TD and 92% for TF, respectively. In addition, the adsorption process seems to occur in multiple layers, once among the measured adsorption isotherms, the Freundlich model was the best fit to experimental data. The adsorption kinetics was assessed by means of pseudo first and pseudo second order equations, being the second most appropriate mechanism to evaluate the process. Thermodynamic data revealed that the adsorption of pyrene by the peat samples is a spontaneous process under these experimental conditions. Finally, the results show that the removal efficiency associated with the peat samples opens perspectives for its use in removing this contaminant from aqueous solutions.



## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1 PIRENO

Com o grande desenvolvimento de produtos, tecnologias de ponta, processos industriais avançados, muitas partículas (naturais e sintéticas) acabam por fazer parte da gama de contaminantes gerados por essas atividades mencionadas. Esses últimos, que muitas vezes não recebem tratamento adequado ou não se enquadram nos padrões necessários para o devido descarte, acabam sendo eliminados diretamente no meio ambiente, o que pode se tornar muito arriscado para a saúde humana e ambiental, uma vez que seus efeitos tóxicos nem sempre são conhecidos.

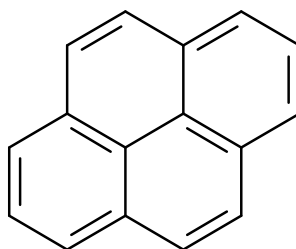
Dentre os compostos que podem causar a contaminação dos diversos compartimentos ambientais, destacam-se os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Esses compostos são formados por dois ou mais anéis aromáticos fundidos e podem ser originados a partir de fontes naturais (queima de florestas, combustão incompleta de material orgânico natural e erupção de vulcões) ou antropogênicas (processos industriais, derramamento de petróleo, combustão incompleta de combustíveis fósseis e material orgânico, incineração de resíduos, emissão veicular) [1,2,3].

Os HPA têm atraído muito da atenção da comunidade científica devido à possibilidade de apresentarem potencial tóxico com capacidade de causar cânceres e mutações no material genético das células. Além disso, devido à sua alta persistência no meio ambiente e sua

resistência à biodegradação [4], os HPA podem sofrer bioacumulação, bioconcentração e/ou biomagnificação, fazendo com que esses compostos atinjam todos os organismos de uma cadeia alimentar sem a necessidade do contato direto com as substâncias.

Devido à importância ambiental, abundância, toxicidade e risco de exposição de alguns HPA, 16 compostos foram listados em 1995, de acordo com a Agência de Proteção Ambiental Norte-Americana (U.S. EPA) [5], como contaminantes prioritários em estudos de contaminação, sendo recomendados para investigação em testes de qualidade [6,7]. Dentre os HPA presentes nesta lista, encontra-se o pireno.

O pireno é um HPA constituído de quatro anéis benzênicos conjugados, de configuração planar (**Figura 1**), e é também um dos mais comuns HPA presentes em diversos ambientes [8]. Assim como os demais compostos dessa classe, o pireno apresenta características lipofílicas, devido a sua aromaticidade, baixa biodegradabilidade e, conseqüentemente, alta persistência no meio ambiente [9]. Uma vez disponível, o pireno tem a capacidade de alcançar outros compartimentos ambientais através da sua capacidade de interagir com as substâncias húmicas (SH) aquáticas [10,11,12], fazendo com que estes compostos sejam transferidos de local com potencial aumento de seus efeitos ecotoxicológicos. O pireno possui afinidade por fases orgânicas, expressas através do seu coeficiente de partição octanol-água ( $K_{ow}$ ) elevado - 5,18 [13], que indica a possibilidade de ser absorvido através de diversos tecidos biológicos, como por exemplo, a pele humana [14, 15].



**Figura 1.** Fórmula estrutural do pireno.

Alguns estudos avaliaram o potencial de carcinogenicidade, genotoxicidade (ação deletéria ao material genético das células que afeta sua integridade) e mutagenicidade (alteração permanente da quantidade ou da estrutura do material genético das células) de alguns HPA, onde o pireno demonstrou, em testes *in vitro*, genotoxicidade limitada e resultados positivos para mutagenicidade [15]. A avaliação do potencial tóxico também se dá para animais aquáticos, organismos de ensaio, frequentemente expostos ao contaminante [16,17,18]. O trabalho desenvolvido por Mäenpää e colaboradores [18] constatou o efeito narcótico do pireno para oligoquetas, sugerindo que o aumento da toxicidade do contaminante contribuiu para a diminuição do metabolismo do organismo. Outro trabalho, realizado por Namdari e Law [16], avaliou a ação do pireno em trutas expostas diretamente a este contaminante em ambiente aquático. Os resultados desse estudo revelaram quantidades superiores de pireno no sangue desses animais após a exposição branquial quando comparada com a exposição dérmica, indicando a primeira como a rota mais importante de absorção de pireno em água. Outros trabalhos também evidenciaram efeitos negativos do contato de peixes com o pireno, onde os mesmos foram submetidos a estresse oxidativo e danos decorrentes dessa exposição [19]. Já com crustáceos, houve diminuição de eclosão de ovos de fêmeas, comprovando as consequências geradas por sua exposição ao pireno [20].

## 1.2 ADSORÇÃO

A remoção de contaminantes presentes no meio ambiente é um assunto de grande importância em todo o planeta, chamando a atenção não somente da comunidade científica como também de indústrias, governos e da população em geral, os quais vêm sofrendo as consequências da negligência na geração e descarte de resíduos. Esse crescente desenvolvimento mundial não possui um sistema de tratamento de resíduos adequado que possa acompanhar a demanda de forma a monitorar e gerenciar os compostos eliminados na natureza. Essa situação está induzindo o desenvolvimento de novas tecnologias limpas, tratamento de efluentes eficazes, parâmetros e normas de redução de gases e partículas depositadas na atmosfera, entre outros.

Para o tratamento de contaminantes em solução, como no caso de efluentes líquidos, existem diversas técnicas que variam com relação à eficácia, ao custo do processo e a complexidade do mesmo, tais como técnicas de precipitação, troca iônica, adsorção, coagulação e osmose reversa [21]. Dentre estas, a adsorção é considerada superior devido à possibilidade de reutilização da água após o processo, flexibilidade, simplicidade no *design*, facilidade de operação e insensibilidade aos compostos tóxicos. Esse processo ainda tem a vantagem de não resultar na formação de substâncias perigosas [22].

A adsorção consiste na capacidade de uma substância de se incorporar, física ou quimicamente, em outro composto. No caso de sistemas líquido-sólido, a adsorção é o processo de transferência de uma ou mais espécies da fase líquida para a fase sólida [23]. Esse ocorre com a redução da energia livre superficial, com a produção ou gasto de uma quantidade de calor. As moléculas e os átomos podem aderir à superfície de um adsorvente de duas formas distintas. Se as interações entre o adsorvente e o adsorvato são forças do tipo *van der Waals*, a adsorção é física e o calor de adsorção é pequeno – da mesma ordem de grandeza dos calores de

condensação. Essa energia não é suficiente para levar ao rompimento de ligações e as moléculas mantêm sua identidade. Na adsorção química, por outro lado, as interações entre o adsorvente e o adsorvato são mais fortes e ocorre quebra de ligações químicas. A energia envolvida é muito maior do que na adsorção física e ocorre a formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção. Os calores de adsorção envolvidos são da ordem de grandeza dos calores de reação [24].

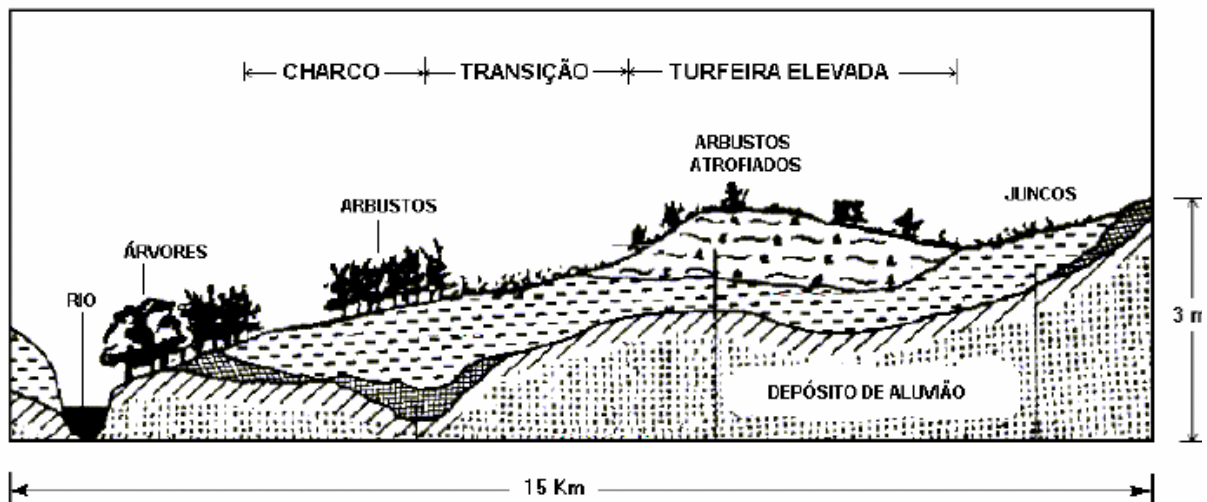
Dentre os diversos materiais adsorventes disponíveis nos dias de hoje, os adsorventes naturais e biológicos se destacam por ser uma forma alternativa de baixo custo e com elevada eficiência na remoção de contaminantes. Muitos autores relatam estudos com carvão ativado [25], resíduos agroindustriais [22], argilas minerais [22, 25, 26,], turfas [21, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33], SH [34,35], nanotubos de carbono [36], entre outros [26]. O mecanismo de adsorção se aplica a uma ampla gama de contaminantes, abrangendo elementos metálicos [21, 30, 37], pesticidas [35], corantes [22, 29, 31, 32], hormônios [38], e demais compostos de interesse [39,40]. A turfa, como material adsorvente abundante no Brasil, vem se destacando nesse cenário por ser muito eficiente em processos de adsorção de contaminantes.

### **1.3 TURFA**

A turfa é uma mistura complexa formada principalmente por materiais de origem vegetal, como folhas, raízes, tubérculos, galhos, musgos e gramíneas, em diversos estágios de decomposição. Ocorre em áreas de excessiva umidade e de baixa oxigenação, onde a acumulação da matéria orgânica se dá de forma mais rápida do que sua decomposição [29, 39, 41, 42].

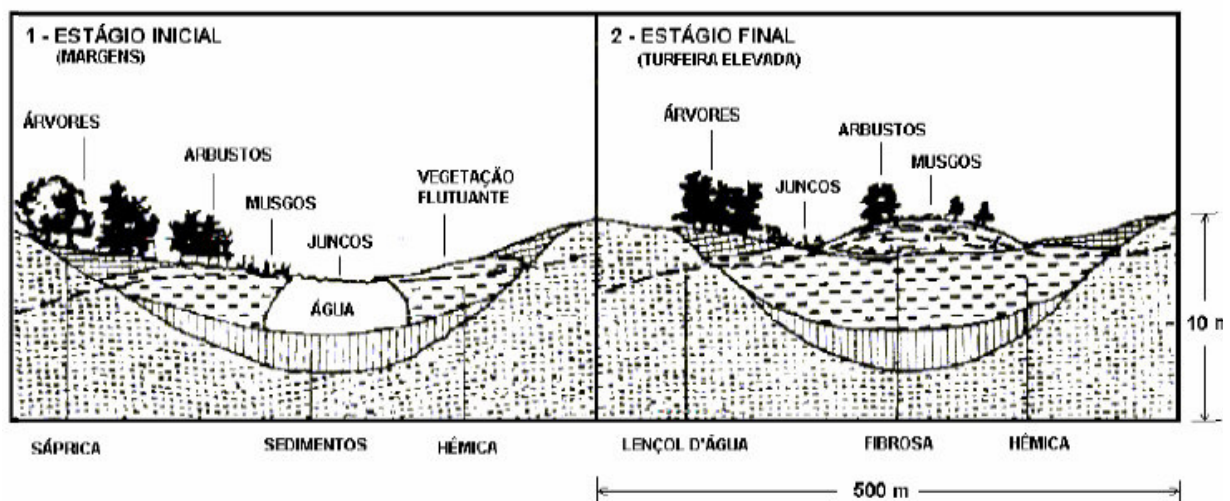
Estudos estimam um volume total de 3 a 4 bilhões de metros cúbicos de turfa *in situ* [43] no território brasileiro. A formação das turfeiras pode se dar, basicamente, de duas maneiras [44]:

- Pela inundação constante e formação de lagoas ribeirinhas em terras baixas de vales, ou estuários de rios, com o conseqüente acúmulo de plantas mortas, folhas, galhos, frutos silvestres, flores e outros. O espalhamento do ambiente saturado de água por áreas planas (charcos ou pântanos), com pouca drenagem, possibilita o início do processo de deposição em camadas de material vegetal orgânico. Esta formação inicial propicia a retenção das águas de inundação e das chuvas, permitindo o aparecimento de musgos. O posterior atrofiamento nas áreas ricas em musgos é lento, devido à sua alta acidez e grande capacidade de absorção de água. O retardamento da decomposição da matéria morta, combinado com o crescimento vigoroso dos musgos, resulta em rápida acumulação da turfa de musgos em muitas áreas (**Figura 2**).



**Figura 2.** Formação de turfeiras em áreas de inundação.

• Pelo preenchimento das depressões de pequenos lagos e lagoas por matéria orgânica morta. O processo começa quando a vegetação das margens cresce em direção ao centro da depressão, constituindo uma camada de plantas aquáticas. A expansão desta esteira vegetal sobre as águas permite que outras plantas migrem para as porções mais estáveis das bordas do lago (**Figura 3**). O desenvolvimento deste processo pode levar as plantas aquáticas e semi-aquáticas a se acumularem no topo do material orgânico morto (turfa em decomposição), cobrindo toda a superfície do lago e enchendo-o completamente.



**Figura 3.** Processo de formação de turfeiras em lagoas.

As propriedades das turfas são dependentes de fatores como local de sua formação, do grau de decomposição, das condições ambientais em que foram formadas, assim como do material vegetal em sua composição [45], dentre outros. Apresentam coloração que varia do marrom claro ao preto, dependendo do grau de decomposição em que se encontram. Muitos métodos são propostos para a classificação deste material, os quais visam ressaltar principalmente o grau de decomposição. O modelo mais frequentemente utilizado foi o proposto por Von Post

[46], que classifica a turfa visualmente em uma escala de dez pontos, através de um teste de campo expedito de *squeezing* – que consiste em espremer nas mãos uma amostra fresca e molhada e observar o aspecto do material que flui entre os dedos e daquele que fica retido (**Tabela 1**), onde H1 representa a turfa menos decomposta e H10 a turfa com maior grau de decomposição. Com base nesta escala, a Sociedade Internacional de Turfa acabou agrupando as turfadas em três diferentes classes: fibrosas (H1 – H3), decompostas (H4 – H7) e sápricas (H8 – H10) [47].

**Tabela 1.** Classificação das turfadas pelo grau de decomposição.

Grau de humificação	Características	Cor da água que flui entre os dedos	Fração da turfa que flui entre os dedos	Resta na mão	
				Forma	Estrutura vegetal
H1	sem decomposição	incolor			
H2	muito pouco decomposta	ligeiramente castanha	não passam sólidos entre os dedos	não tem aspecto gelatinoso	estrutura vegetal nitidamente reconhecível
H3	fracamente decomposta	castanha fraca			
H4	fracamente decomposta	muito castanha			
H5	decomposta		poucos sólidos	apresenta aspecto gelatinoso	poucos restos vegetais reconhecíveis
H6	bem decomposta		passa 1/3 do volume		
H7	fortemente decomposta		passa metade do volume		
H8	muito fortemente decomposta	líquido bem escuro	passa 3/5 do volume	ficam na mão resíduos de fibras e raízes	
H9	quase integralmente decomposta		passa quase todo volume		
H10	completamente decomposta		flui integralmente		



A turfa possui propriedades físico-químicas que possibilitam sua aplicação em diversas áreas, como remediação e condicionamento de solos, armazenamento de nutrientes, produção de combustíveis, tratamento de águas e efluentes, entre outras [29, 41]. Possui como principais constituintes a celulose, a lignina e as SH (ácidos húmicos e fúlvicos). Dentre estes, a lignina e as SH, possuem grupos funcionais polares capazes de realizar reações de troca iônica, tais como álcoois, aldeídos, ácidos carboxílicos, cetonas e hidroxilas fenólicas [29, 43]. As SH também possuem estruturas aromáticas e alifáticas, de características hidrofóbicas, que são responsáveis pelo caráter apolar dessas porções presentes na turfa [48].

Diversos estudos mostram que as turfas apresentam elevado potencial de remoção com relação a diferentes contaminantes presentes em solução aquosa, como metais, nutrientes, moléculas orgânicas, óleos e odores [4, 27, 28, 29, 30, 31, 33, 37, 38]. Por esta razão, o interesse em tecnologias baratas e eficientes está aumentando, fazendo com que o uso de adsorventes como a turfa venha se destacando frente a outros materiais.

Conhecendo melhor as características e as propriedades físicas, químicas e biológicas da turfa, é possível (i) aprimorar tecnologias para seu uso em processos de adsorção, bem como a sua reutilização; (ii) aplicar e melhorar os ensaios de dessorção, minimizando impactos ao meio ambiente e os custos pela reutilização da turfa; assim como (iii) manipular as propriedades e as características deste material, buscando potencializar, aperfeiçoar e melhorar o processo de remoção realizado pela turfa. Dessa forma, torna-se necessária a utilização de técnicas e métodos que, combinados entre si, permitam a obtenção de todas essas informações, uma vez que as turfas podem apresentar diferenças estruturais entre si, dependendo dos fatores já mencionados anteriormente.

## CAPÍTULO II

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desse trabalho foi avaliar o potencial de adsorção de amostras de turfa, provenientes de uma turfeira localizada em Balneário Arroio do Silva (SC), com relação ao pireno.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Coletar e caracterizar amostras de turfa, química, física e espectroscopicamente, por meio de diversas técnicas, incluindo microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise elementar (CHNS), análise termogravimétrica (TG), espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR), e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido (RMN  $^{13}\text{C}$ );
- Avaliar o potencial de remoção do pireno por amostras de turfa;
- Verificar o comportamento da adsorção frente a diferentes concentrações de pireno;
- Avaliar os parâmetros cinéticos e termodinâmicos envolvidos no processo de adsorção do pireno por amostras de turfa.

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes utilizados nesse trabalho foram todos de grau analítico (PA). O ácido fluorídrico foi adquirido da Merck, enquanto o solvente etanol foi obtido da Vetec Química Fina Ltda.

O pireno (grau de pureza  $\geq 99,0\%$ ), utilizado como contaminante nos ensaios de adsorção, foi adquirido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda.

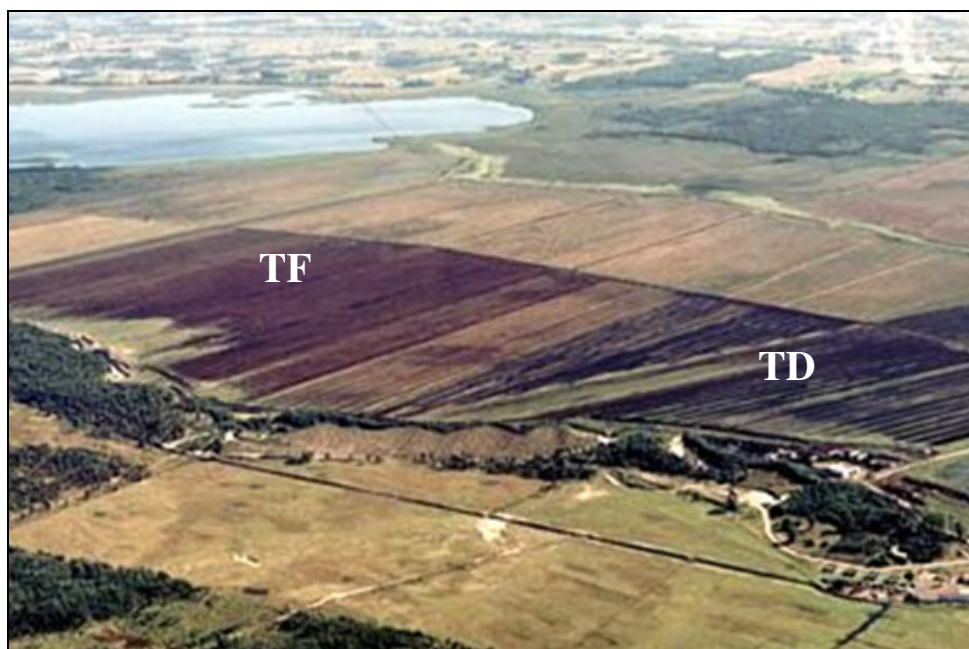
A água utilizada, tanto na preparação das soluções como nos ensaios de adsorção, foi obtida a partir de um sistema Milli-Q da Millipore.

#### 3.2 VIDRARIA

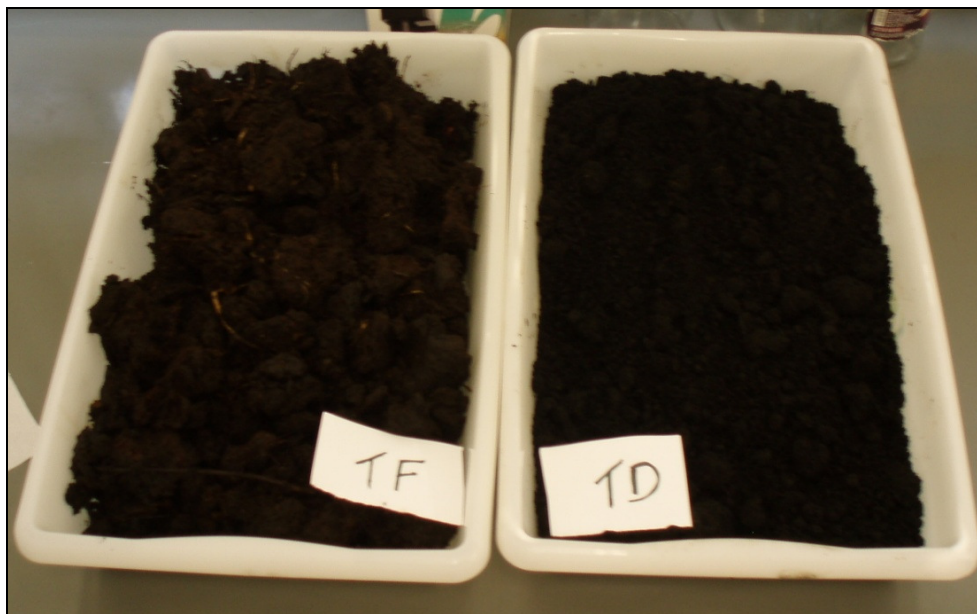
A vidraria utilizada tanto na preparação das soluções como nos ensaios de adsorção foi inicialmente lavada com uma solução aquosa de Extran alcalino 15% (v/v). O material foi enxaguado diversas vezes com água corrente e deixado de molho, durante 24 horas, em um banho de ácido nítrico 5% (v/v). Em seguida, o material foi novamente lavado com água destilada e, finalmente, com água Milli-Q. A secagem do material foi realizada à temperatura ambiente ( $\sim 23^{\circ}\text{C}$ ).

### 3.3 AMOSTRAGEM

As amostras de turfa utilizadas neste trabalho foram coletadas em uma turfeira localizada no município de Balneário Arroio do Silva / SC (**Figura 4**). O material foi classificado de acordo com o modelo proposto por Von Post [46], em H3 (fracamente decomposta) e H7 (fortemente decomposta), e segundo a Sociedade Internacional de Turfa, decomposta (TD) e fibrosa (TF) [47], respectivamente (**Figura 5**).



**Figura 4.** Imagem aérea das turfeiras em Balneário Arroio do Silva (SC).



**Figura 5.** Amostras de turfa antes da secagem.

As amostras foram coletadas com uma pá de alumínio, por raspagem de cerca de 10 cm abaixo da superfície do solo [49]. Após a coleta, as mesmas foram secas sob ventilação em capela, onde permaneceram em bandejas recobertas com papel alumínio perfurado (**Figura 6**), até a completa secagem visual das mesmas. Em seguida, o material foi triturado em um gral de porcelana e passado por uma peneira de malha inferior a 63  $\mu\text{m}$  para a obtenção do menor tamanho de partícula possível. Por fim, essa fração foi mantida em uma estufa a 80°C durante 2 horas, sendo posteriormente acondicionada em um dessecador até o momento das análises.



**Figura 6.** Capela com ventilação para a secagem das amostras de turfa.

### **3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA**

#### **3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A técnica de MEV vem sendo amplamente utilizada em diferentes áreas de conhecimento devido a sua capacidade de fornecer detalhes da superfície das amostras com imagens de elevada resolução. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas transmitindo o sinal do detector a uma tela catódica. A imagem formada a partir do sinal capturado na varredura de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a mesma resulta da amplificação de um sinal obtido, de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra.

As análises de MEV das amostras de turfa foram realizadas em um microscópio Shimadzu SSX-550, operando com um feixe de elétrons de 15 keV. As mesmas foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro em um metalizador, durante 10 minutos, antes de serem analisadas.

### 3.4.2 Análise elementar (CHNS)

A composição elementar das turfás pode variar de acordo com a fonte de origem e o local de sua formação. Fatores como vegetação, clima e tipo de ambiente influenciam diretamente o processo de humificação, determinando de certa forma, as características químicas das substâncias originadas.

Os teores de C, H, N e S das amostras de turfa foram determinados diretamente em um analisador elementar Carlo Erba 1100 CHNS do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. O percentual de O (% O) foi obtido por diferença de acordo com a equação 1:

$$\% O = [100 \% - (\% C + \% H + \% N + \% S)] \quad (\text{equação 1})$$

onde, % O é o percentual de oxigênio determinado por diferença; % C é o percentual de carbono obtido; % H é o percentual de hidrogênio; % N é o percentual de nitrogênio; e % S é o percentual de enxofre.

### 3.4.3 Análise termogravimétrica (TG)

A análise térmica representa uma abordagem rápida, precisa e livre de interferências, o que é, portanto, aplicável na investigação de materiais complexos como turfa, onde a TG e sua termogravimetria derivada (DTG) têm sido utilizadas para quantificar o teor de umidade e o conteúdo de cinzas, bem como observar e caracterizar mudanças estruturais nas amostras durante o aquecimento [50]. Esta análise é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura e/ou tempo [51].

As medidas de perda de massa das amostras de turfa foram realizadas em analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-50. Para a realização das análises de TG, uma massa de aproximadamente 10 mg de turfa seca foi analisada sob atmosfera inerte de nitrogênio com um fluxo de 20 mL min<sup>-1</sup>, em um porta-amostra de platina aquecido de 25 a 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C min<sup>-1</sup>.

### 3.4.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR)

A importância da técnica de FT-IR, segundo Stevenson [52], está no fato de, por meio dela, ser possível obter informações sobre a natureza e a reatividade dos grupos funcionais presentes no material analisado; avaliar os efeitos provocados por modificações químicas; estabelecer a presença ou ausência de impurezas; assim como caracterizar as interações entre os grupos funcionais presente no material de análise.

Os espectros de IV das amostras foram registrados em um espectrofotômetro Thermo Scientific Nicolet iS10, na faixa espectral compreendida entre 4000 e 400 cm<sup>-1</sup>. Foram realizadas



32 varreduras com um intervalo de resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ . As pastilhas utilizadas nessa análise foram preparadas em uma prensa na proporção de 5 mg de amostra para 95 mg de KBr (grau espectroscópico).

### 3.4.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado sólido (RMN $^{13}\text{C}$ )

A técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear do  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) tem sido utilizada principalmente na avaliação qualitativa e semi-quantitativa das amostras, sendo considerada uma potente técnica na estimativa da quantidade relativa de grupos orgânicos funcionais, como estruturas alifáticas, aromáticas, fenólicas e carboxílicas presentes no material analisado. Embora o  $^{13}\text{C}$  corresponda a apenas 1,1% do carbono natural, o fato do núcleo desse isótopo do carbono provocar um sinal de RMN tem grande importância para a análise de compostos orgânicos [53]. O desenvolvimento de magnetos supercondutores com altos campos, a técnica da transformada de *Fourier* para aquisição e manipulação dos dados, o desacoplamento de alta potência, a polarização cruzada e a rotação no ângulo mágico, foram fundamentais para a obtenção de espectros bem resolvidos [54, 55].

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de turfa foram obtidos em um espectrômetro Bruker AMX 500 MHz, operando em uma frequência de 125,75 MHz. As amostras (~ 100 mg) foram inicialmente acondicionadas em um rotor de 4 mm, sendo posteriormente analisadas nas seguintes condições: tempo de contato de 1 ms, tempo de repetição de 5 s, rotação à frequência de 7 kHz, e duração de pulso aplicado aos prótons de 4  $\mu\text{s}$ . Esta análise foi realizada no Departamento de Química da Universidade de Aveiro (Portugal). As técnicas de polarização cruzada e rotação no ângulo mágico foram utilizadas em todas as

sequências, visando à obtenção de espectros com uma melhor resolução. Cada espectro contém cerca de 20.000 transientes. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm, utilizando-se a glicina como referência externa.

Previamente à obtenção dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, as amostras de turfa foram purificadas, utilizando-se o método adaptado de Skjemstad *et al.* [56]. Este procedimento foi realizado com o objetivo de se remover os compostos paramagnéticos, como  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , que poderiam estar presentes nas amostras e interferir na resolução desses espectros. O tratamento envolveu a agitação da amostra (~5 g) com 50 mL de solução de HF 2% (v/v) por períodos de 1 h (cinco vezes) e 24 h (uma vez), sucessivamente. Entre os tratamentos, as amostras foram centrifugadas, sendo o sobrenadante descartado e substituído por uma nova solução de ácido. No final do tratamento, o resíduo sólido foi lavado com água Milli-Q e seco em estufa a 80°C por 2 horas.

## 3.5 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

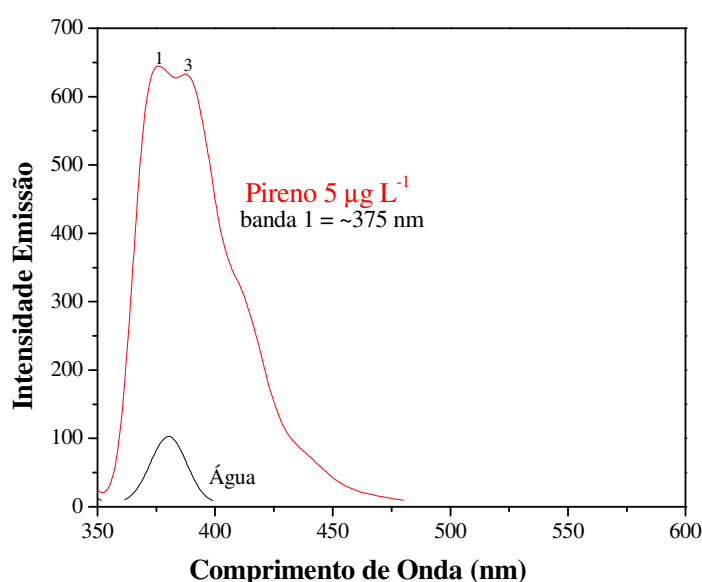
### 3.5.1 Preparo das soluções

A solução estoque de pireno foi preparada pela dissolução de 5 mg do contaminante em 500 mL de etanol. Em seguida, essa solução foi diluída com água Milli-Q, de tal modo que a concentração de pireno fosse da ordem de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ . As soluções utilizadas nos experimentos de adsorção, de 1, 2, 3, 4 e  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ , foram igualmente preparadas em água Milli-Q pela diluição apropriada de alíquotas da solução intermediária em balões volumétricos de 50 mL.

### 3.5.2 Medidas de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram registrados em um espectrofluorímetro Perkin Elmer LS45 equipado com uma lâmpada de xenônio, à temperatura de 22°C. As análises foram realizadas em uma cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico, utilizando-se uma velocidade de varredura de 500 nm min<sup>-1</sup>, no intervalo de 350 a 600 nm.

As fendas de excitação e emissão do monocromador foram ajustadas em 10 nm, e o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{exc}$ ) utilizado para monitorar a fluorescência do pireno foi de 334 nm [57]. Todos os espectros foram corrigidos com relação a um branco de água Milli-Q, registrado nas mesmas condições experimentais. A intensidade de emissão da banda 1, que se apresenta no espectro do pireno por volta de 375 nm (**Figura 7**), foi utilizada tanto para a construção da curva de calibração com padronização externa, obtida como resultado de três replicatas, bem como para o monitoramento do contaminante pireno em solução.



**Figura 7.** Espectro de fluorescência do pireno.

### 3.5.3 Adsorção do pireno

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando-se um sistema em batelada, com soluções do contaminante pireno nas concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  e em pH natural (pH = 5). Como ainda não existe uma legislação que defina valores referenciais para a presença do composto pireno em corpos aquáticos, foi realizada uma extrapolação dos dados de HPA contidos na Lista Holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea [58]. O dado referencial de alerta é de 2,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  para águas subterrâneas, enquanto que o valor referencial de intervenção é de 5  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O primeiro indica que já ocorreu certa alteração que diminuiu, ainda que pouco, as propriedades funcionais do compartimento ambiental. O segundo, indica a necessidade de implementação de ações voltadas para a remediação das águas, podendo existir riscos à saúde humana e ao meio ambiente.

O procedimento de adsorção consistiu na utilização de 5 mg de cada amostra de turfa (TD e TF) em contato com 50 mL da solução de pireno, contidos em recipientes de vidro, próprios do agitador mecânico, sob agitação constante de 500 rpm (**Figura 8**). Os ensaios foram realizados em ambiente com temperatura controlada ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ), e acompanhados por coletas periódicas de alíquotas de solução por um período de, no máximo, 72 h.



**Figura 8.** Agitador mecânico utilizado nos ensaios de adsorção.

A quantidade de pireno adsorvido nas amostras de turfa foi calculada pela diferença da intensidade do pireno verificada e a intensidade do sinal da água Milli-Q, utilizada na preparação das soluções.

Para os experimentos de adsorção foi realizado um controle (branco) contendo somente turfa, água Milli-Q e etanol, nas mesmas proporções das soluções de pireno, com o objetivo de eliminar quaisquer possíveis alterações nos espectros.

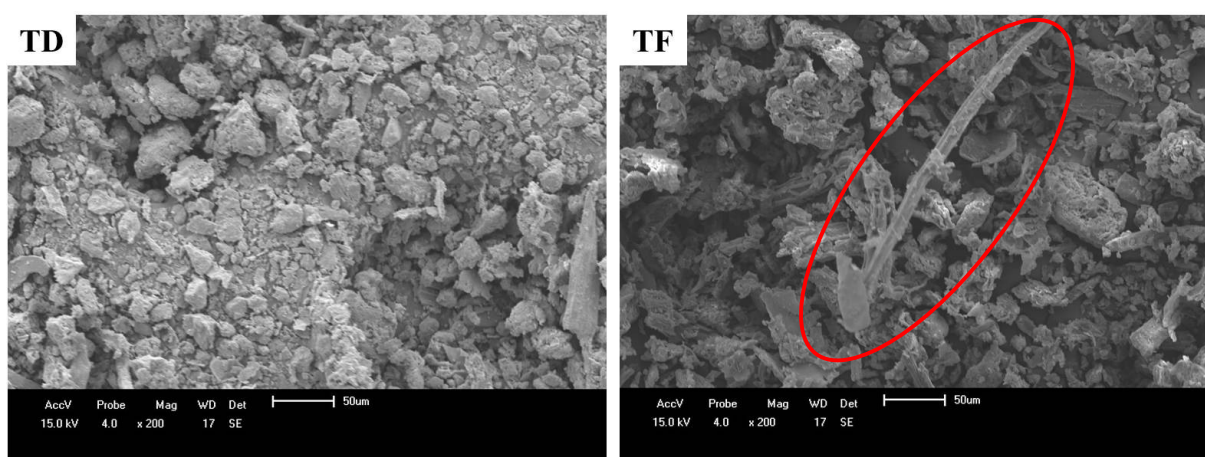
## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE TURFA

##### 4.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

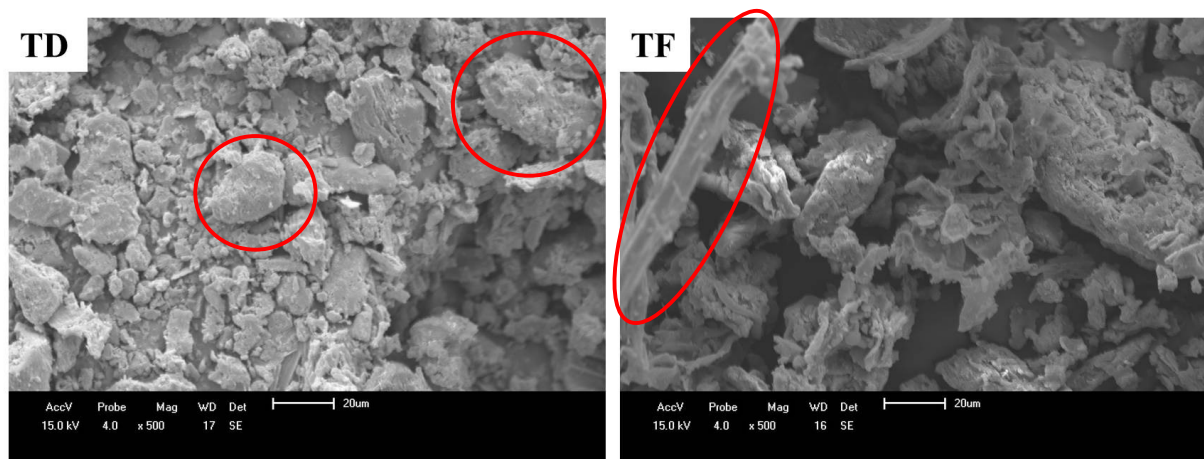
Amostras de turfa têm sido frequentemente analisadas pela técnica de MEV [59, 60], com o objetivo de se avaliar a distribuição e a dispersão das partículas que constituem o material, bem como a morfologia da superfície do adsorvente. A **Figura 9** apresenta as imagens de MEV com magnificação de 200 x para as amostras de turfa deste trabalho.



**Figura 9.** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de turfa (magnificação de 200 x).

De modo geral, as microestruturas que constituem a TD são relativamente mais homogêneas do que aquelas da amostra TF, onde é possível observar a presença de partículas, com formas e tamanhos bastante variados. Além disso, a micrografia da TF evidenciou a presença de alguns resquícios vegetais, como fibras e hastes que lembram raízes e/ou caules, e que não estão presentes na TD. Essa última constatação corrobora os critérios que são levados em consideração na classificação desse tipo de turfa, onde esses materiais são facilmente reconhecíveis [46].

Diferenças com relação aos níveis de agregação das partículas puderam ser igualmente observadas nas micrografias com maior magnificação (**Figura 10**). Nesse caso, foi possível verificar que os agregados que constituem a TD estão mais compactados, apresentando uma forma predominantemente globular, quando comparados à TF, a qual tem, em sua maioria, estruturas fibrosas na sua composição, conforme já foi mencionado anteriormente. A presença de microestruturas similares ou próximas às descritas foram igualmente observadas por outros autores que trabalharam com esse mesmo tipo de material [29, 41].



**Figura 10.** Micrografias eletrônicas de varredura das amostras de turfa (magnificação de 500 x).

#### 4.1.2 Análise elementar (CHNS)

Os resultados referentes à composição elementar e às razões atômicas (H/C e C/N) das amostras de turfa estão sumarizados na **Tabela 2**. A proporção relativa dos elementos C, H e O varia de acordo com a constituição botânica e o grau de decomposição das turfas. Devido a sua complexidade, informações sobre a composição elementar desses materiais não são muito conclusivas, e por esse motivo as razões atômicas H/C e C/N têm sido preferencialmente utilizadas em tais estudos. Essas relações refletem, de certo modo, as características estruturais das turfas, podendo ser usadas para estabelecer o grau de condensação e as condições ambientais sob as quais as amostras foram formadas [61, 62].

**Tabela 2.** Composição elementar e razões atômicas das amostras de turfa.

Amostras	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%) <sup>*</sup>	H/C <sup>a</sup>	C/N <sup>b</sup>
TD	38,1	3,6	1,6	0	56,7	1,13	27,78
TF	48,6	4,6	1,3	0	45,5	1,14	43,61

<sup>\*</sup> obtido por diferença

<sup>a</sup> H/C = (%H/1,008)/(%C/12,01)

<sup>b</sup> C/N = (%C/12,01)/(%N/14,01)

Um grau mais elevado de aromaticidade ou de insaturação leva a valores relativos de H/C menores. Da mesma forma, um grau elevado de alifaticidade deve levar a valores maiores para relação H/C [63]. Não obstante, essa avaliação indireta da aromaticidade-alifaticidade deve ser realizada com cautela, uma vez que insaturações presentes em grupos carboxílicos e carbonilas primárias são levados em conta para o estabelecimento da relação H/C, mas não estão envolvidos diretamente na aromaticidade. A análise dessa relação atômica é qualitativamente útil, dado o elevado grau de correlação com os valores de aromaticidade avaliada por outros métodos [64]. A razão C/N, por outro lado, apresenta uma relação direta com o grau de incorporação de



nitrogênio na estrutura das turfas, além de ser também um parâmetro frequentemente utilizado para se avaliar a fonte de matéria orgânica desses materiais [65].

De um modo geral, a composição elementar para as turfas varia de 40-60% para C, e de 4-6% para H [29]. Como pode ser observado, os valores obtidos (**Tabela 2**) encontram-se dentro da faixa daqueles apresentados pela literatura [41, 66]. Além disso, a TF apresenta um percentual maior de C e H, enquanto os teores de N e O são relativamente maiores para a TD.

Os resultados mostram igualmente que as razões H/C são muito similares entre si e maiores do que 1,0, indicando que as duas amostras provavelmente tenham a sua origem atrelada à decomposição de material orgânico advindo de vegetais superiores [50, 65, 67, 68]. De fato, os dois pontos de amostragem (locais de coleta) são influenciados diretamente pela presença de vegetação ciliar e, por este motivo, essas tendências eram esperadas. Os valores associados à essa razão atômica implicam que as amostras estudadas tenham provavelmente uma aromaticidade muita parecida, sendo a TD ligeiramente mais aromática do que a TF.

No que se refere à razão C/N, os resultados foram muito diferentes de uma amostra para outra. A razão encontrada para a TD (27,78) é relativamente menor em relação à TF (43,61). O enriquecimento de N na estrutura da TD está, provavelmente, relacionado a uma grande incidência de micro-organismos, incluindo bactérias, fungos e actinomicetes, neste estágio de decomposição [52, 69]. Outros autores associam o índice elevado de N à presença de estruturas nitrogenadas não identificadas que tem sua intensidade aumentada durante a humificação e que podem derivar de componentes vegetais residuais ou de remanescentes microbianos e fúngicos [63]. Essa relação também tem sido utilizada como uma medida do grau de degradação da turfa. Kuhry e Vitt [70], de fato, mostraram que a diminuição da relação C/N implica em um aumento da decomposição da turfa e vice-versa. Estes resultados reforçam, mais uma vez, a ideia de que a

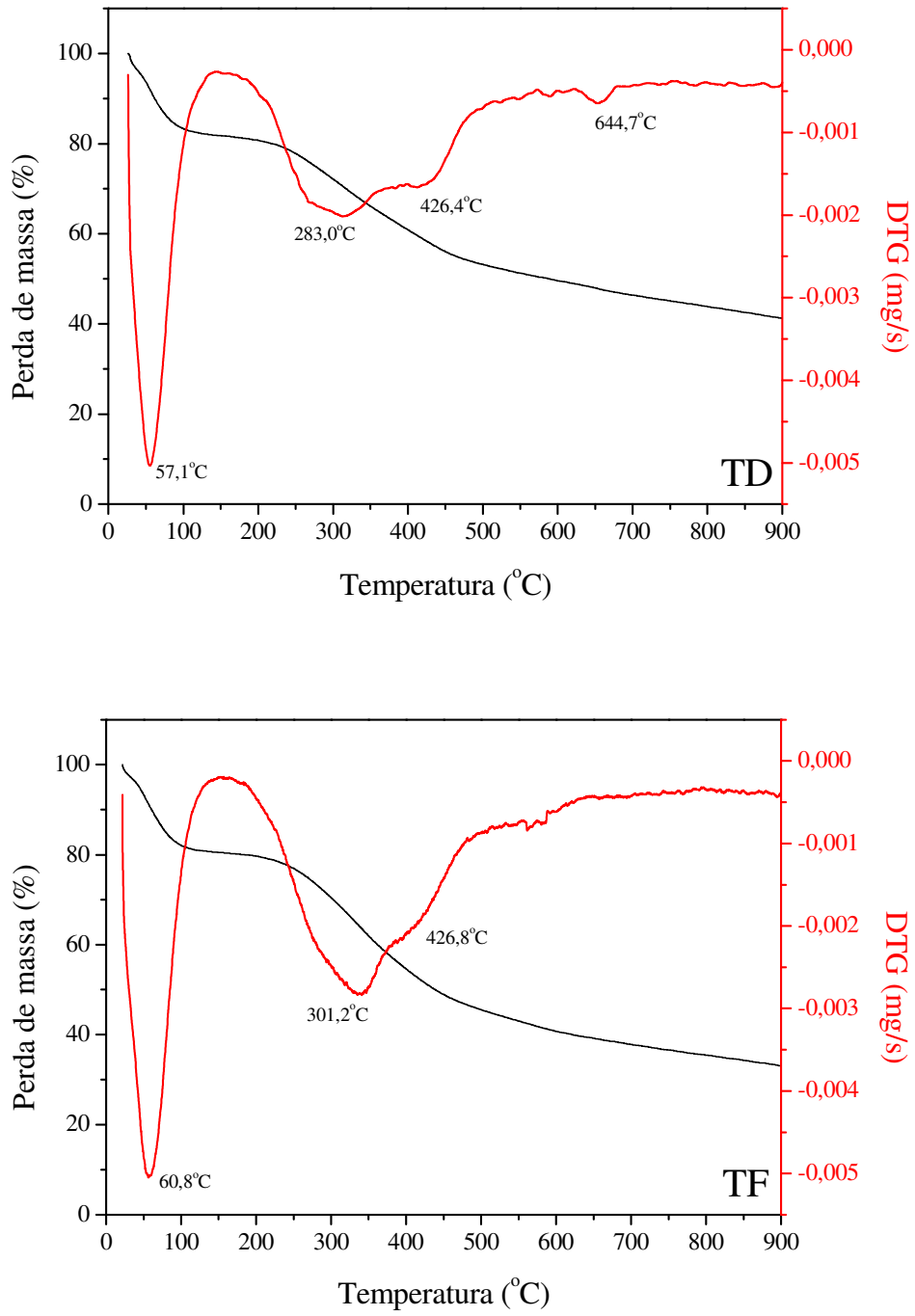
TD é ligeiramente mais decomposta do que a TF, e que as amostras tenham realmente a sua origem associada à decomposição de material orgânico típico de vegetais superiores.

#### 4.1.3 Análise termogravimétrica (TG)

A **Figura 11** apresenta as curvas de TG das amostras de turfa avaliadas. Os dados obtidos a partir da primeira derivada dessas curvas (DTG) estão sumarizados na **Tabela 3**.

De modo geral, as formas dessas curvas são ligeiramente diferentes entre si, sobretudo com relação ao intervalo de temperatura compreendido entre 200-500°C. Na curva de DTG da amostra TD, o segundo e o terceiro picos de decomposição estão mais bem resolvidos (separados) do que na amostra TF.

Como pode ser constatado, o processo de degradação térmica ocorre basicamente em três etapas distintas. A primeira e mais evidente delas está situada na faixa de temperatura compreendida entre 25 e 155°C (Região I) e corresponde à perda de água adsorvida nas estruturas das amostras. Provavelmente, o tempo de secagem (2h a 80°C) não tenha sido suficiente para remover o excesso de umidade presente nas amostras.



**Figura 11.** Curvas de TG (—) e DTG (.....) das amostras de turfa.

**Tabela 3.** Resultados de TG/DTG para as amostras de turfa estudadas.

Amostras	Perda de massa (%)					Massa residual a 900°C (%)
	Região I 25-155°C	Região II 155-380°C	Região III 380-615°C	Região IV 615-690°C	Região V 690-900°C	
<b>TD</b>	18,2	18,7	13,7	2,5	5,4	41,5
<b>TF</b>	18,1	23,0	17,0		7,1	34,8

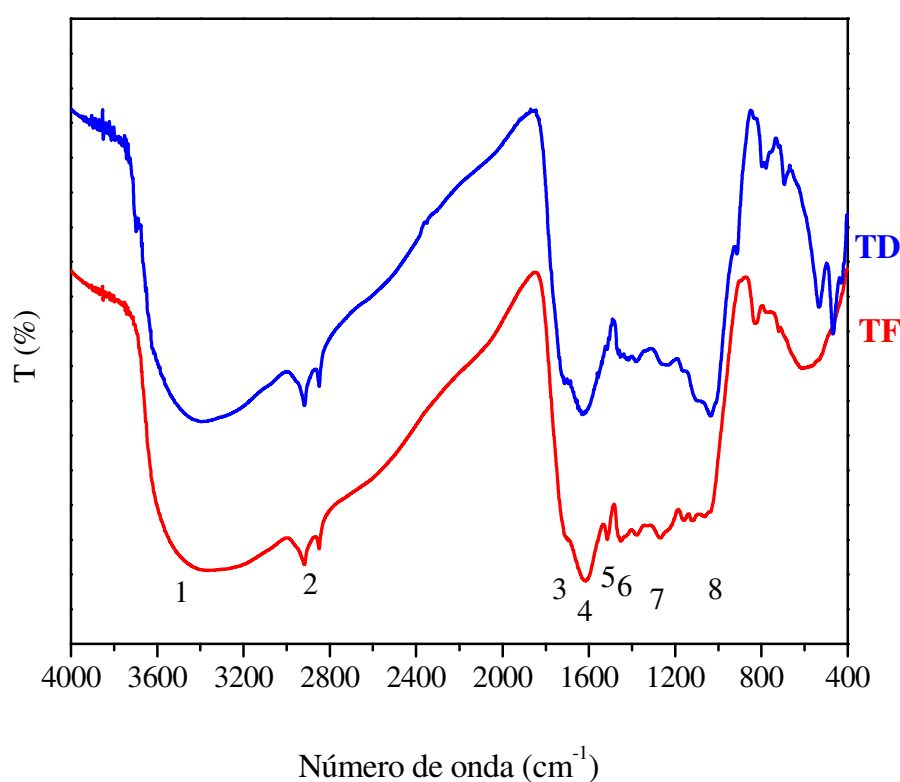
Na Região II (situada entre 155 e 380°C), ocorre a eliminação e a decomposição de compostos alifáticos (incluindo a celulose), e de grupos funcionais oxigenados (descarboxilação). A perda de massa associada a esta região é maior para a TF (**Tabela 3**), sugerindo uma maior incidência de componentes alifáticos e de grupos funcionais oxigenados nas estruturas dessa amostra. Além disso, alguns grupos fenólicos também podem sofrer decomposição a temperaturas abaixo de 350°C, contribuindo para a perda de massa nessa região [50].

A Região III, correspondente à terceira perda de massa (e que está situada entre 380 e 615°C), por outro lado, tem sido atribuída principalmente à perda de estruturas aromáticas, que também foi maior para a TF. Estudos evidenciaram a ocorrência mais acentuada de estruturas aromáticas em materiais com maior grau de humificação. No entanto, nessa mesma região pode também ocorrer à degradação de estruturas alifáticas de cadeias maiores e nitrogenadas, justificando a maior perda de massa nesse intervalo para a TF [50]. Esses resultados, juntamente com aqueles obtidos para a perda de massa na Região II, são corroborados pela análise de RMN <sup>13</sup>C que revelou que essa amostra apresenta um conteúdo relativamente maior de estruturas dessa natureza, quando comparada à amostra TD. A exceção com relação ao perfil de decomposição diz respeito à amostra TD, que apresentou um pequeno pico de degradação em

645°C (Região IV) o qual, provavelmente, está relacionado à decomposição de argila (do tipo smectita) [71].

#### 4.1.4 Espectroscopia de infravermelho com Transformada de *Fourier* (FT-IR)

A aplicação desta técnica associada a outros métodos espectroscópicos, como a RMN  $^{13}\text{C}$ , pode ser utilizada para identificar possíveis processos de oxidação e alteração de grupos funcionais, associados aos efeitos do processo de humificação das turfas. Os espectros de FT-IR das amostras de turfa são apresentados na **Figura 12**, e as possíveis atribuições das bandas assinaladas nesses espectros encontram-se sumarizadas na **Tabela 4**.



**Figura 12.** Espectros de FT-IR das amostras de turfa.

As principais bandas observadas nesses espectros são as seguintes: (1) uma banda larga em torno de 3400-3340  $\text{cm}^{-1}$ , geralmente atribuída ao estiramento O-H de ligações de hidrogênio em O-H de álcoois e/ou de fenóis e/ou de ácidos carboxílicos, além de ligações de hidrogênio em N-H; (2) duas bandas, uma em torno de 2920  $\text{cm}^{-1}$  e outra por volta de 2840  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes ao estiramento assimétrico e simétrico de C-H alifático, respectivamente; (3) uma banda em aproximadamente 1715  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento de C=O de grupos funcionais carbonílicos, particularmente aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos; (4) uma banda de absorção entre 1620-1600  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada às vibrações C=C de aromáticos; (5) uma banda discreta em 1520  $\text{cm}^{-1}$ , possivelmente associada às vibrações de esqueleto aromático para sistemas de C=N conjugados e grupos amino; (6) duas bandas em torno de 1450 e 1370  $\text{cm}^{-1}$ , atribuídas à deformação de C-H alifático; (7) uma banda por volta de 1270-1250  $\text{cm}^{-1}$ , associada ao estiramento C-O de éteres arílicos e de fenóis; e finalmente (8) uma banda em 1050-1030  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O de estruturas de polissacarídeos e de Si-O de impurezas do tipo silicato [50, 52, 60, 69, 72].

A espectroscopia de FT-IR revelou que as amostras TD e TF apresentam muitas semelhanças entre si. Entretanto, pequenas diferenças puderam ser observadas nos espectros das duas turfas. A banda (5), em 1520  $\text{cm}^{-1}$ , atribuída às vibrações de esqueleto aromático para sistemas de C=N conjugados e grupos amino, está mais bem definida na amostra TF. Possivelmente, essa diferença se deve à maior incidência de componentes nitrogenados e de origem proteica na amostra TF, uma vez que esta é um material mais recente, com suas fibras mais íntegras, contendo nutrientes, como proteínas, em sua composição [73].

A banda (6), observada com picos em 1450 e 1370  $\text{cm}^{-1}$ , e que está relacionada à deformação de C-H alifático, está mais evidente no espectro da amostra TF, dada a maior alifaticidade evidenciada para essa amostra, quando comparada à TD. A última banda, de número

(8), que aparece na região entre 1050-400  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento Si-O de impurezas do tipo silicato, aparece somente no espectro da amostra TD, indicando que, provavelmente, com o processo de decomposição, sejam formadas mais estruturas típicas de resíduos da amostra mais decomposta [50].

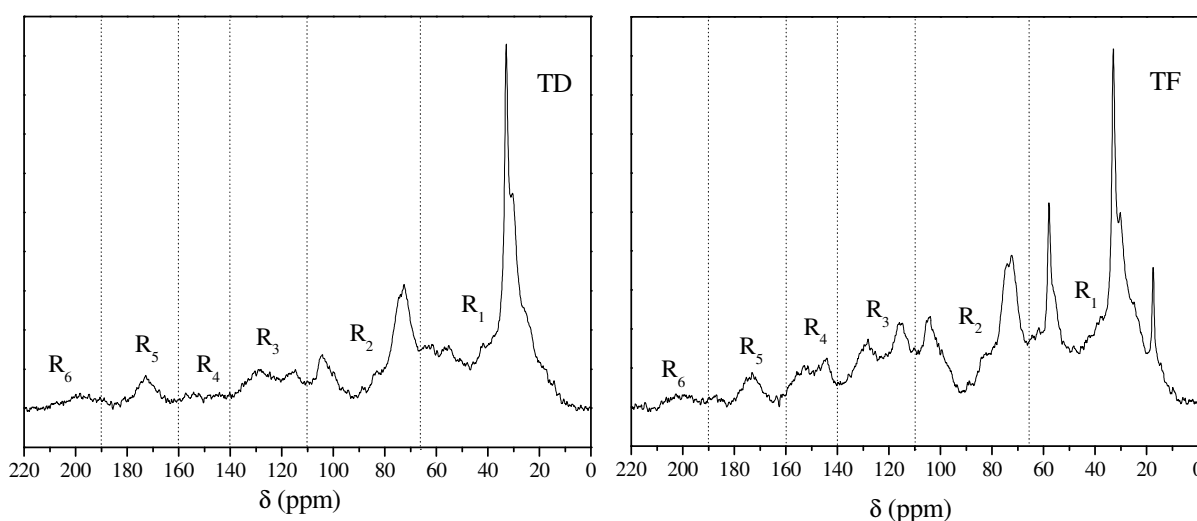
**Tabela 4.** Atribuições das possíveis bandas de absorção no infravermelho de amostras de turfa.

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Possíveis atribuições <sup>a</sup>
3400 – 3300	Estiramento axial de O-H de álcoois e/ou fenóis e/ou de ácidos carboxílicos e N-H em ligação de hidrogênio intermolecular
2940 – 2840	Estiramento axial simétrico e assimétrico de C-H alifáticos
1725 – 1720	Estiramento axial de C=O de ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas
1660 – 1630	Estiramento axial de C=O de amidas (banda de amida I), C=O de quinonas e/ou C=O ligados ao hidrogênio de cetonas conjugadas
1630 – 1600	Estiramento axial de C=C do anel aromático, estiramento axial de C=O ligados ao H de cetonas fortemente conjugadas
1600 – 1580	Estiramento axial simétrico de $\text{COO}^-$
1590 – 1520	Deformação angular de N-H de amidas (banda da amida II) e estiramento axial de C=N
1500 – 1400	Estiramento axial de C=C do anel aromático e deformação de C-H alifático
1400 – 1380	Estiramento axial de C-O de OH fenólico e deformação angular de O-H de fenóis, deformação angular simétrica e assimétrica de C-H, estiramento assimétrico de $\text{COO}^-$
1280 – 1220	Estiramento axial de C-O e deformação angular de O-H de ácidos, estiramento C-O de aril-éteres, ésteres e fenóis
1170 – 400	Estiramento axial de C-O de estruturas do tipo polissacarídeo, estiramento axial de Si-O (impurezas do tipo silicato)

<sup>a</sup> Adaptado de Stevenson [52].

#### 4.1.5 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^{13}\text{C}$ no estado sólido (RMN $^{13}\text{C}$ )

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de turfa são apresentados na **Figura 13**. De um modo geral, assim como foi observado para os espectros de FT-IR, as amostras apresentam características bastante similares. Os picos observados têm sido frequentemente relatados por outros pesquisadores que utilizam a RMN de  $^{13}\text{C}$  no estudo e na caracterização de turfas [41]. A intensidade relativa desses picos, entretanto, varia consideravelmente de uma amostra para outra. Como mencionado anteriormente, fatores como vegetação, clima e tipo de ambiente influenciam diretamente no processo de humificação, determinando as características químicas e estruturais das turfas formadas.



**Figura 13.** Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de turfa.

Os espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das turfas apresentam, geralmente, seis regiões bem definidas, as quais são atribuídas às diferentes classes de átomos de C presentes nas estruturas das amostras (**Tabela 5**) [41]. As abundâncias relativas dessas diferentes classes foram obtidas pela integração das respectivas áreas e encontram-se sumarizadas na **Tabela 6**.



**Tabela 5.** Atribuições das regiões definidas nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  de amostras de turfa.

Regiões (ppm)	Atribuições <sup>a</sup>
R <sub>1</sub> (0 – 65)	Deslocamento químico de C alquílicos
R <sub>2</sub> (65 – 110)	Deslocamento químico de C alquílicos substituídos por O
R <sub>3</sub> (110 – 140)	Deslocamento químico de C aromáticos
R <sub>4</sub> (140 – 160)	Deslocamento químico de C fenólicos
R <sub>5</sub> (160 – 190)	Deslocamento químico de C carboxílicos
R <sub>6</sub> (190 – 220)	Deslocamento químico de C carbonílicos

<sup>a</sup> Adaptado de Romão *et al.* [41].

**Tabela 6.** Percentuais relativos das principais regiões dos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido das amostras de turfa.

Amostra	R <sub>1</sub> (%)	R <sub>2</sub> (%)	R <sub>3</sub> (%)	R <sub>4</sub> (%)	R <sub>5</sub> (%)	R <sub>6</sub> (%)
	0-65 ppm	65-110 ppm	110-140 ppm	140-160 ppm	160-190 ppm	190-220 ppm
<b>TD</b>	52,3	26,1	11,5	3,6	4,4	2,1
<b>TF</b>	49,6	25,7	13,4	5,9	3,8	1,6

A primeira região (**R**<sub>1</sub>) apresenta vários picos de ressonância (18, 30, 32, 55 ppm) que estão diretamente relacionados com a presença de C alquílicos nas estruturas das turfas. O pico centrado em 32 ppm é bastante proeminente e bem definido em ambos os espectros, sugerindo uma grande incidência de estruturas alifáticas nas duas amostras. Essa observação é corroborada pelos valores de **R**<sub>1</sub> que foram de 52,3 % para a TD e de 49,6 % para a TF (**Tabela 6**). O pico em 55 ppm, e que aparece somente no espectro da TF, tem sido frequentemente associado a grupos metóxi (O-CH<sub>3</sub>) de ligninas. Por se tratar de um material mais recente do que a TD, era esperada a possibilidade de esse resultado aparecer, o que corrobora os achados de FT-IR.

A segunda região (**R<sub>2</sub>**) é caracterizada pela incidência de dois picos: um em 72 ppm e outro em 104 ppm. De um modo geral, esses sinais têm correlação direta com a incidência de C em anéis de polissacarídeos [74, 75]. Além disso, essa última ressonância (104 ppm) pode também indicar a presença de C aromáticos não-protonados em taninos [76]. Os percentuais encontrados para essa região são da ordem de 26 % e, somados àqueles da primeira região (**R<sub>1</sub>**), reforçam a ideia de que ambas as turfas tenham um caráter alifático bastante acentuado.

A região compreendida entre 110 e 140 ppm (**R<sub>3</sub>**) apresenta dois picos de ressonância relativamente definidos em torno de 116 e 129 ppm, respectivamente. De acordo com Romão *et al.* [41], esses picos têm sido normalmente associados a C aromáticos. Os valores aqui medidos (de 11,5 % para a TD, e de 13,4 % para a TF) são relativamente baixos e revelam que as duas amostras estudadas apresentam uma aromaticidade relativamente parecida.

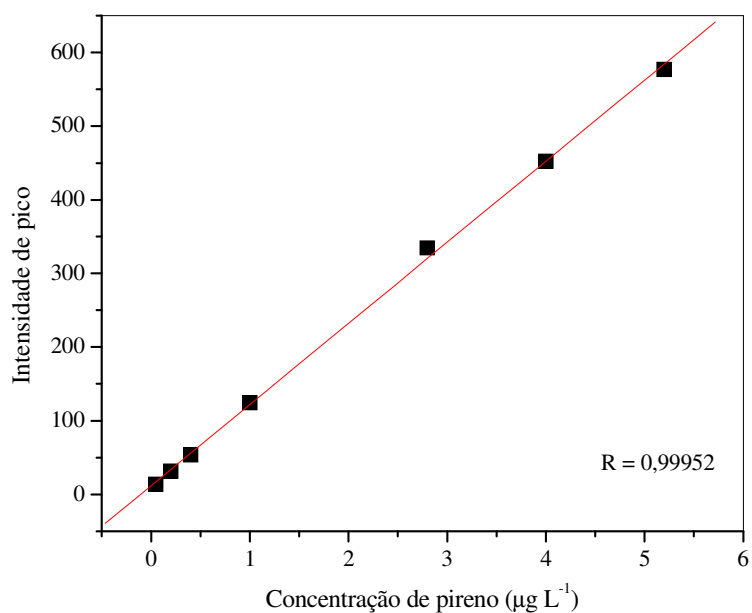
A quarta região (**R<sub>4</sub>**) é caracterizada pela incidência de picos de ressonância relativamente fracos e não muito bem definidos em ambos os espectros. Na verdade, essa região está ligeiramente melhor definida no espectro da TF, onde aparecem dois picos: um em 144 ppm, e outro em 152 ppm. Esses picos, indicativos de C ligados a OH fenólico [77], aparece somente no espectro de RMN <sup>13</sup>C da TF, sugerindo uma maior incidência de porções fenólicas na estrutura dessa turfa. Essas observações são corroboradas pelos percentuais encontrados para essa região que foram de 3,6 % para a TD e de 5,9 % para a TF (**Tabela 6**).

Nas regiões compreendidas entre 160 e 190 ppm (**R<sub>5</sub>**) e 190 e 220 ppm (**R<sub>6</sub>**), é possível observar apenas um pico de ressonância em torno de 172 ppm para ambas as amostras. Esse pico tem sido normalmente associado a C carboxílicos. Como era de se esperar, os percentuais de C associados a essas duas regiões são relativamente maiores para a TD, uma vez que este material encontra-se ligeiramente mais oxidado do que a TF, que é uma material mais recente.

## 4.2 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO DO PIRENO

### 4.2.1 Medidas de Fluorescência

Os limites de detecção e quantificação do pireno foram determinados por padronização externa (**Figura 14**): limite de detecção de  $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ ; limite de quantificação de  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$ .



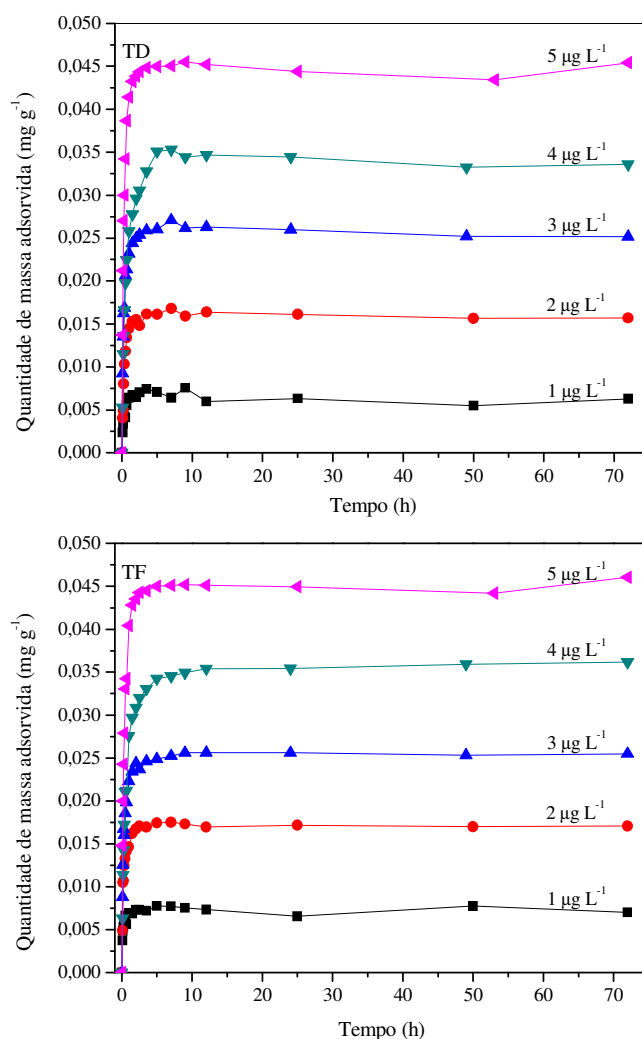
**Figura 14.** Curva de calibração externa do pireno.

### 4.2.2 Efeito do tempo de contato e concentração inicial do pireno

A adsorção do contaminante pelas duas amostras de turfa (TD e TF) foi realizada com cinco concentrações iniciais de pireno ( $1, 2, 3, 4$  e  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ), utilizando-se diferentes tempos

de contato. A grande similaridade evidenciada entre a TD e a TF, através dos resultados de caracterização das amostras, possivelmente foi responsável pelo comportamento semelhante de ambas na adsorção do contaminante (**Figura 15**).

Em geral, o processo de adsorção para ambas as amostras foi mais intenso no início do experimento (nas primeiras 2 horas) (**Figura 15**), sendo o valor máximo de remoção encontrado somente depois de algumas horas de tempo de contato. No início desse processo, a maioria dos sítios ativos presentes nas estruturas das turfas está disponível, o que acaba permitindo que uma maior quantidade de moléculas de pireno entre em contato com os mesmos. Desta forma, o índice de remoção acaba sendo bastante elevado. Com o passar do tempo, as moléculas do contaminante, anteriormente adsorvidas, se realocam adequadamente na superfície do adsorvente, contribuindo para a liberação de alguns sítios ativos, que se encontravam impedidos [78]. Em seguida, um processo de adsorção mais lento ocorre, e por fim há uma maior dificuldade em se remover os últimos traços do soluto da solução [24]. Possivelmente, no processo de adsorção do pireno tenha ocorrido a saturação da primeira camada adsorvedora e a subsequente formação de outras. Sendo assim, grande parte do pireno em solução é rapidamente transferida para a camada superficial das turfas nas primeiras horas do processo. Um novo processo de adsorção, com a saturação da segunda camada adsorvedora parece ocorrer em tempos de contato mais longos [29, 31, 38].



**Figura 15.** Quantidade de massa adsorvida de pireno pelas amostras de turfa.

Estudos desenvolvidos por Jung *et al.* [48] avaliaram a interação entre o pireno e as SH. Os resultados mostraram que o contaminante pode ser incorporado à estrutura dessas substâncias por meio de sítios hidrofóbicos, os quais são responsáveis pelo seu aprisionamento. Essa característica acaba promovendo um aumento nas forças de *van der Waals* que se estabelecem por ocasião das ligações  $\pi$  do pireno com os constituintes apolares das SH [48], implicando numa diminuição da concentração do HPA em meio aquoso. Outro estudo realizado por Sierra *et al.* [79] revelou que, na presença de contaminantes apolares, tais como o pireno, as

SH podem organizar-se formando microambientes hidrofóbicos. As interações que ocorrem entre o pireno e as turfas deste trabalho acabam sendo corroboradas por esses estudos, uma vez que as SH são os principais constituintes das amostras estudadas nesse trabalho.

Para a obtenção da quantidade de massa de pireno adsorvida por grama de turfa ( $q$ ), tanto para a TD quanto para a TF, foi utilizada a equação 2:

$$q = \frac{(C_o - C)V}{m} \quad (\text{equação 2})$$

onde  $q$  é a quantidade de pireno adsorvido em uma unidade de massa de turfa ( $\text{mg g}^{-1}$ );  $C_o$  e  $C$  são as concentrações de pireno na solução antes e depois da adsorção ( $\text{mg L}^{-1}$ ), respectivamente;  $V$  é o volume da solução de pireno (L); e  $m$  é a massa de turfa (g).

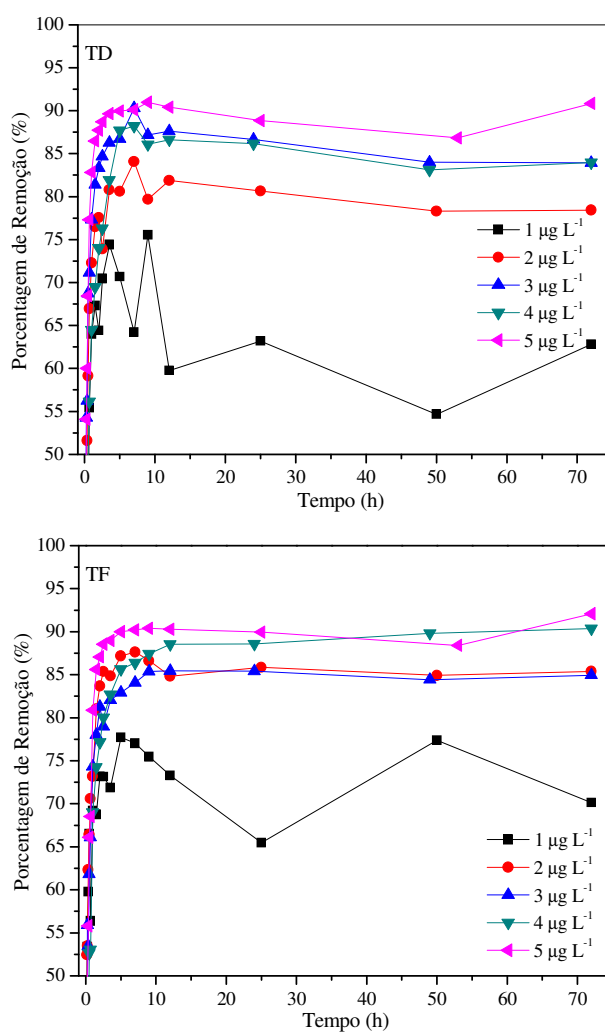
Os valores encontrados para a quantidade de pireno adsorvido no equilíbrio por grama de turfa ( $q_e$ ) foram de 0,0076 - 0,0455  $\text{mg g}^{-1}$  para a TD, e de 0,0078 - 0,0460  $\text{mg g}^{-1}$  para a TF (**Tabela 7**). O aumento da concentração de pireno proporcionou um aumento na quantidade de massa adsorvida para ambas as turfas. Possivelmente, a saturação dos sítios ativos induza à formação de novas camadas adsorvedoras, possibilitando a remoção de mais moléculas de pireno presentes em solução.

**Tabela 7.** Resultados relativos à remoção do pireno pelas amostras de turfa.

Parâmetros de adsorção	Concentração de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )				
	1	2	3	4	5
<b>TD</b>					
Porcentagem máxima de remoção (%)	75,53	84,08	90,33	88,23	90,99
Porcentagem de remoção em 2 h de contato (%)	64,42	77,54	83,35	74,02	87,73
Quantidade de massa adsorvida por grama de turfa ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,0076	0,0168	0,0271	0,0353	0,0455
Concentração após adsorção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,2447	0,3184	0,2902	0,4709	0,4507
<b>TF</b>					
Porcentagem máxima de remoção (%)	77,71	87,64	85,43	90,38	92,09
Porcentagem de remoção em 2 h de contato (%)	73,18	83,71	81,30	77,14	87,06
Quantidade de massa adsorvida por grama de turfa ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0,0078	0,0175	0,0256	0,0361	0,0460
Concentração após adsorção ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,2228	0,2473	0,4371	0,3847	0,3953

A **Figura 16** mostra a variação da porcentagem de remoção de pireno em função do tempo, para ambas as amostras de turfa. A partir desses resultados, juntamente com aqueles da **Tabela 7**, foi possível verificar que a porcentagem de remoção obtida em aproximadamente 2 horas de contato foi próxima à porcentagem máxima obtida da adsorção de pireno, demonstrando, mais uma vez, a maior velocidade do processo nas primeiras horas. Para a solução de pireno com concentração igual a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  houve uma variação mais significativa em termos de porcentagem de remoção, quando comparada às demais concentrações. Provavelmente, devido à baixa quantidade de pireno em solução, deva ocorrer o processo de adsorção e dessorção ao

mesmo tempo, como consequência da agitação do sistema. Por outro lado, para as soluções mais concentradas, essa intensa variação não foi observada.



**Figura 16.** Porcentagem de remoção do pireno pelas amostras de turfa.

Observando os dados de porcentagem máxima adsorvida de pireno (**Tabela 7**), foi verificado que, para ambas as amostras, o aumento da concentração de contaminante em solução acaba promovendo um aumento na porcentagem de remoção. Comparando-se o potencial de adsorção das duas turfas, não houve diferenças significativas entre as mesmas. Nas soluções de pireno com concentração igual a 5 µg L<sup>-1</sup> houve uma remoção de mais de 90% do contaminante,



tanto para a TD como para TF. Para a TD, o percentual de remoção máxima para as concentrações de 1 a 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  ficou entre 75,53 e 90,99%, valores ligeiramente inferiores àqueles da amostra TF, que ficou entre 77,71 e 92,09% (**Tabela 7**). Esses resultados são corroborados pelos dados obtidos na caracterização, os quais evidenciaram uma grande similaridade entre as amostras estudadas, tanto em termos de estrutura como de composição. Sendo assim, essa semelhança entre as mesmas explica os dados de adsorção semelhantes da TD e da TF. Além disso, os índices de remoção de pireno associados às duas amostras de turfa colocam em evidência a elevada eficiência deste material em processos de adsorção. Outros estudos de adsorção envolvendo o pireno têm sido reportados na literatura. Hwang e Cutright [80] avaliaram o efeito do tempo de contato no comportamento de adsorção e dessorção do pireno utilizando um tipo de solo como material adsorvente. Nesse experimento, a remoção de pireno foi da ordem de 87,5%. Em outro trabalho desenvolvido por Lei e colaboradores foi avaliada a eficiência de quatro espécies de microalgas na remoção de dois HPA em solução, em experimentos separados. Nesse estudo, em particular, foi constatada a remoção de 73,5% do pireno presente em solução, o qual utilizou a espécie *Selenastrum capricornutum* [1].

A adsorção do pireno por nanopartículas de prata também têm se apresentado na literatura com elevado índice de remoção, alcançando percentuais da ordem de 96-99% [81]. Porém, por não ser um material natural, necessita de síntese e, posteriormente, pode se tornar mais uma espécie de resíduo, além dos custos de sua utilização que é aumentado quando comparado com adsorventes naturais como a turfa, que pode ser reutilizada. No trabalho realizado por Sathishkumar *et al.* [60], a turfa foi aplicada na remoção de microcistina-LR, um exemplar de cianotoxina, conseguindo adsorver 90% desse material. Em seguida, foi atingido um índice de dessorção de 94% deste composto pela turfa, possibilitando a sua reutilização.

A turfa aplicada na remoção de diversos compostos tem mostrado índices elevados de capacidade de adsorção, como no caso do corante azul de metileno, onde uma amostra de TD conseguiu remover cerca de 99% do seu conteúdo [29]. Fernandes e colaboradores empregaram a TD na remoção de hormônios e, para o 17 $\beta$ -estradiol, foi alcançado um índice de adsorção de 76,2% [38]. A taxa de remoção de fosfato pela turfa, no estudo realizado por Xiong e Mahmood [42], foi de 94-99%, comprovando a eficácia deste tipo de material em processos de adsorção.

A eficiente remoção do pireno pode ser atribuída ao seu elevado valor de coeficiente de partição octanol/água ( $K_{ow}$ ), de 5,18 [13]. Nos últimos anos, o  $K_{ow}$  vem sendo muito utilizado em várias áreas, com um número elevado de publicações divulgando a sua correlação com outras propriedades físicas, químicas e biológicas dos compostos, além do sucesso de seu uso na estimativa de fatores de bioconcentração, coeficiente de partição carbono orgânico/água, toxicidade e solubilidade [82]. Diante desses aspectos, a hidrofobicidade do pireno, como consequência de seu valor de  $K_{ow}$ , provavelmente contribuiu para a elevada porcentagem de remoção desse composto pelas amostras de turfa aqui estudadas.

#### 4.2.3 Isotermas de equilíbrio de adsorção

Em um processo de adsorção, as isotermas são extremamente importantes para descrever como as moléculas de adsorvato estão distribuídas entre a fase líquida e a fase sólida no equilíbrio. O equilíbrio de um dado sistema é alcançado quando não há mudanças nas concentrações do adsorvato em ambas as fases desse sistema. O equilíbrio reflete a capacidade e/ou a afinidade de um adsorvente por um adsorvato, sob um dado conjunto de condições em que o sistema é submetido [83]. Assim, a correlação dos dados de equilíbrio por meio de equações

teóricas ou empíricas é essencial para o delineamento de sistemas de adsorção [84]. Nesse estudo, as isotermas de Langmuir [85] e Freundlich [86] foram utilizadas para avaliar os processos de adsorção.

O modelo de Langmuir assume que a adsorção é homogênea e ocorre em sítios específicos do adsorvente formando uma monocamada. Além disso, as moléculas adsorvidas em um sítio de adsorção não devem afetar a adsorção das demais moléculas. A forma linear da isoterma de Langmuir é dada pela seguinte expressão:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q K_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (\text{equação 3})$$

onde  $C_e$  é a concentração de equilíbrio do adsorvato ( $\text{mg L}^{-1}$ );  $q_e$  é a quantidade de adsorvato adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ); e  $K_L$  ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $Q$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) são parâmetros de Langmuir relacionados à afinidade dos sítios de adsorção e à quantidade máxima de adsorvato necessária para formação da monocamada adsorvedora, respectivamente.

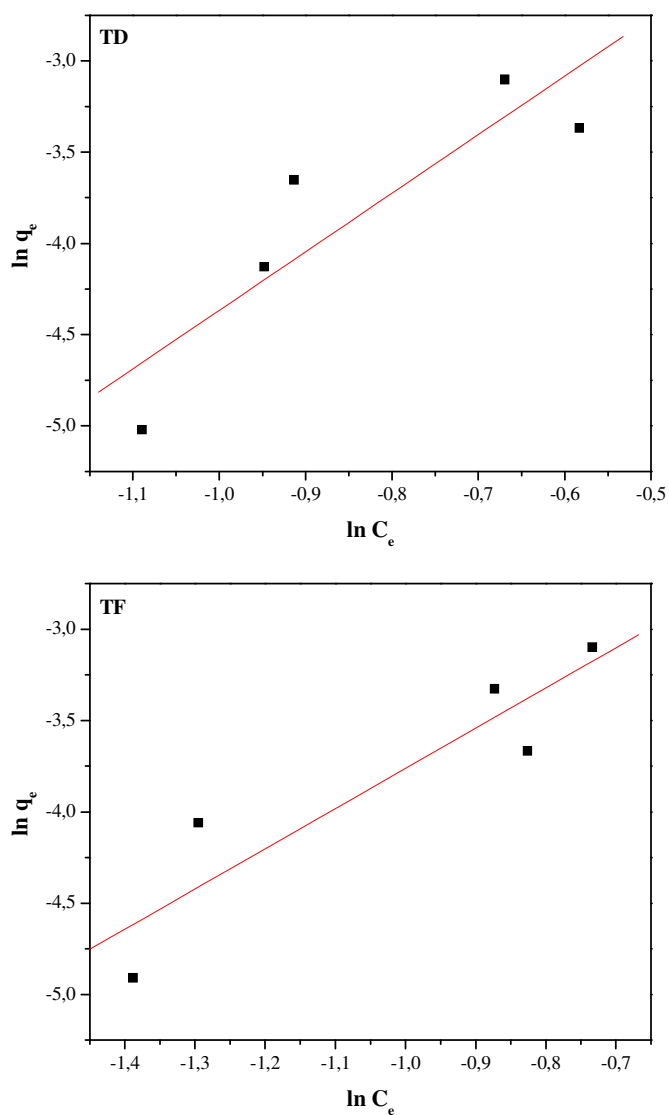
O modelo de Freundlich, por outro lado, considera que a adsorção ocorre em superfícies heterogêneas e não está limitada à formação de uma monocamada [87], prevendo que a quantidade de soluto adsorvido é função da concentração de soluto da solução. Este modelo empírico mostra ser coerente com uma distribuição exponencial de sítios ativos, característico de superfícies heterogêneas [88]. A forma linear da isoterma de Freundlich é dada pela seguinte expressão:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{equação 4})$$

onde  $K_F$  ( $L\ mg^{-1}$ ) é a constante de Freundlich que está relacionada à capacidade de adsorção e  $n$  é um parâmetro que está relacionado à intensidade de adsorção. Além disso, esses dois parâmetros podem indicar se a natureza do processo de adsorção é favorável ou desfavorável [89].

Os resultados de adsorção do pireno pelas amostras de turfa não foram descritos adequadamente pelo modelo de Langmuir. Os gráficos de  $C_e/q_e$  versus  $C_e$  não foram lineares e, conseqüentemente, os valores de  $R$  não foram satisfatórios; para a TD o valor de  $R$  foi de -0,7285 e para a TF foi de -0,7427. Por outro lado, o modelo de Freundlich ajustou bem os resultados de adsorção do pireno para ambas as amostras, com valores de  $R$  de 0,8865 para a TD, e de 0,9172 para a TF [38]. Supõe-se que os locais de ligação mais fortes sejam inicialmente ocupados e que o potencial de ligação é reduzido com o aumento da taxa de ocupação local, sugerindo que o processo de adsorção do pireno pelas turfas estudadas ocorra em múltiplas camadas, corroborando a discussão apresentada no item 4.2.1, sobre a ocupação dos sítios ativos das turfas.

Os valores de  $K_F$  e  $n$ , calculados por meio da equação 4 e pelas isotermas de Freundlich (**Figura 17**), estão apresentados na **Tabela 8**. Os valores de  $K_F$  encontrados para as amostras TD e TF nos estudos com o pireno foram de 0,314 e 0,210  $L\ mg^{-1}$ , respectivamente. Nos sistemas avaliados, os valores de  $n$  foram de 0,312 para a TD, e de 0,454 para a amostra TF. Segundo Xiong e coautores, um alto valor para  $n$  indica uma adsorção favorável [42]; mais especificadamente, é afirmado que valores de  $n$  entre 1 e 10 representam bom potencial de adsorção [90, 91]. Os valores de  $n$  encontrados consideram a adsorção como uma ação desfavorável. Porém, valores de  $n$  menores que 1 também foram encontrados para processos eficientes de adsorção, como por exemplo, na remoção de microcistina-LR por uma amostra de turfa a qual apresentou um índice de 90% de remoção em solução [60], corroborando os resultados aqui apresentados.



**Figura 17.** Isotermas de Freundlich para as amostras de turfa na adsorção do pireno.

**Tabela 8.** Parâmetros de Freundlich para a adsorção do pireno pelas amostras de turfa

	TD			TF		
$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	$n$	$R$	$K_F$ (L mg <sup>-1</sup> )	$n$	$R$	
0,314	0,312	0,8865	0,210	0,454	0,9172	

#### 4.2.4 Parâmetros cinéticos

O estudo cinético dos processos de adsorção fornece dados úteis sobre a eficiência de adsorção e viabilidade das operações. Vários modelos cinéticos são disponíveis para examinar o mecanismo de controle do processo de adsorção e testar os dados experimentais [90]. A cinética do processo de adsorção do pireno frente às amostras TD e TF foram conduzidos em pH = 5 e avaliada por meio das equações de pseudoprimeira ordem [92] e pseudossegunda ordem [93], abaixo apresentadas:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{equação 5})$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{equação 6})$$

onde  $q_t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de pireno adsorvida no tempo  $t$  (h);  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a quantidade de pireno adsorvida no equilíbrio; e  $k_1$  ( $\text{h}^{-1}$ ) e  $k_2$  ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) são as constantes de velocidade de adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente. Os valores de  $k_2$  e  $q_e$  podem ser obtidos a partir da interceptação e da inclinação da reta, respectivamente, e não há necessidade de saber previamente qualquer parâmetro [78].

Os parâmetros apresentados na **Tabela 9** sugerem um processo de adsorção de pseudossegunda ordem para ambos os sistemas estudados. Os valores de  $R$  foram maiores do que 0,9970 para todas as concentrações de pireno estudadas, demonstrando um alto coeficiente de correlação em relação à variação linear de  $t/q_t$  com o tempo  $t$  (equação 6). Uma adsorção de pseudossegunda ordem indica que o processo é dependente tanto da quantidade de pireno, quanto dos sítios ativos presentes nas turfas. Resultados similares também foram observados na adsorção

do azul de metileno por amostras de turfa [29] e na adsorção dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol utilizando turfa decomposta [38]. Os valores de  $k_2$  ficaram na faixa de -1098,41 a 5661,99  $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$  para a TD, e de -7436,70 a 1098,56  $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$  para a TF, sendo o maior valor para os experimentos que empregaram as soluções de pireno na concentração de  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ , tanto para a TD quanto para a TF.

A quantidade calculada de pireno adsorvido no equilíbrio ( $q_e$ ), para ambas as turfas, foi muito próxima do valor obtido experimentalmente (**Tabela 9**). Sendo assim, a adsorção do pireno pela TD e pela TF pode ser explicada pelo modelo cinético pseudossegunda ordem.

**Tabela 9.** Parâmetros cinéticos da remoção do pireno pelas amostras de turfa.

Concentração de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	TD			
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$R$	$q_e$ experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ teórico ( $\text{mg g}^{-1}$ )
1	-1098,41	0,9970	0,0066	0,0060
2	5661,99	0,9999	0,0161	0,0157
3	-826,08	0,9999	0,0259	0,0252
4	211,50	0,9999	0,0344	0,0337
5	227,75	0,9980	0,0449	0,0437
Concentração de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	TF			
	$k_2$ ( $\text{g mg}^{-1} \text{h}^{-1}$ )	$R$	$q_e$ experimental ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$q_e$ teórico ( $\text{mg g}^{-1}$ )
1	-7436,70	0,9983	0,0074	0,0072
2	1098,56	0,9999	0,0172	0,0171
3	346,19	0,9998	0,0255	0,0255
4	80,82	0,9999	0,0359	0,0363
5	143,86	0,9998	0,0451	0,0455

#### 4.2.5 Parâmetros termodinâmicos

A capacidade de adsorção depende de parâmetros termodinâmicos como a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ), variação de entalpia ( $\Delta H$ ) e variação de entropia ( $\Delta S$ ) [94]. Os valores associados à energia livre de Gibbs foram calculados de acordo com as equações 7 e 8:

$$K_d = \frac{C_{ad,e}}{C_e} \quad (\text{equação 7})$$

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{equação 8})$$

onde  $C_{ad,e}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) é concentração do pireno nas amostras de turfa no equilíbrio;  $K_d$  é a constante de equilíbrio aparente;  $\Delta G$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) é a energia livre de Gibbs;  $R$  ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) é a constante universal dos gases; e  $T$  ( $295 \text{ K}$ ) é a temperatura absoluta do sistema.

Um valor negativo para  $\Delta G$  indica uma natureza espontânea do processo de adsorção, não necessitando de valores de energia de ativação elevados para o mesmo ocorrer [95, 26]. Os resultados de  $\Delta G$  apresentados na **Tabela 10** diminuem à medida que a concentração de pireno em solução aumenta, indicando uma maior espontaneidade da adsorção devido a maiores possibilidades para que as moléculas de pireno sejam acomodadas nos sítios ativos de ambas as turfas. Todas essas questões estão relacionadas diretamente com a entropia ( $\Delta S$ ) do processo. Portanto, a contribuição de  $\Delta S$  na equação 9 aumenta consideravelmente:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = \Delta H^{\circ}_{ads} - T\Delta S^{\circ}_{ads} \quad (\text{equação 9})$$



Se a contribuição da entalpia ( $\Delta H$ ) for desprezada, a equação 9 pode ser reduzida à equação 10 e, conseqüentemente, os valores de  $\Delta S$  podem ser estimados:

$$-\frac{\Delta G^{\circ}_{ads}}{T} = \Delta S^{\circ}_{ads} \quad (\text{equação 10})$$

**Tabela 10.** Parâmetros termodinâmicos da remoção do pireno pelas amostras de turfa.

Concentração de pireno ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	TD			TF		
	$K_d$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )	$K_d$ ( $\text{L g}^{-1}$ )	$\Delta G$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )	$\Delta S$ ( $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )
1	1,97	-1,67	5,65	3,01	-2,70	9,16
2	4,16	-3,50	11,85	6,30	-4,52	15,31
3	6,48	-4,58	15,53	5,85	-4,33	14,69
4	6,17	-4,46	15,12	8,58	-5,27	17,87
5	8,76	-5,32	18,05	9,41	-5,50	18,64

Valores positivos de  $\Delta S$  revelam uma organização randômica do adsorvato na interface sólido/solução [94]. A **Tabela 10** mostra um aumento na entropia do processo de adsorção com o aumento da concentração de pireno utilizada. Um valor positivo e crescente para  $\Delta S$  indica um aumento na entropia do sistema, o que implica em um aumento da aleatoriedade na interface sólido/solução devido a mudanças estruturais no adsorvato e no adsorvente e à afinidade do adsorvente pelo adsorvato.

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÃO

Neste trabalho buscou-se caracterizar as duas amostras de turfa (TD e TF) por meio das técnicas de MEV, CHNS, TG, FT-IR e RMN  $^{13}\text{C}$ , previamente aos estudos de adsorção do pireno. Os resultados obtidos revelaram que a amostra TF apresenta resquícios vegetais ainda evidentes, o que não é observado na TD, um material mais homogêneo visualmente. No entanto, ambas as amostras apresentaram-se muito semelhantes estruturalmente entre si. De modo geral, os dados obtidos nessa primeira etapa reforçam a ideia de que as amostras sejam constituídas majoritariamente de estruturas alifáticas. Estruturas aromáticas também foram encontradas, porém, os resultados indicaram uma quantidade inferior das mesmas, quando comparada com a presença de estruturas alifáticas. Para a amostra TF, os resultados mostram a presença de estruturas fenólicas, relacionadas à presença da lignina nesta amostra, por ser um material mais íntegro do que a TD.

Com relação ao potencial de adsorção, frente ao contaminante pireno, as mesmas mostraram-se eficientes, sendo os percentuais de remoção de até 90,99% para a TD, e de 92,09% para a TF. O aumento da concentração de pireno proporcionou um aumento na quantidade de massa adsorvida para ambas as turfas. Possivelmente, a saturação dos sítios ativos induza à formação subsequente de camadas adsorvedoras. Esse fato é corroborado pelo modelo de Freundlich aplicado, uma vez que o mesmo ajustou melhor os dados de adsorção para ambas as turfas, indicando que esse processo ocorreu em múltiplas camadas. Os resultados também foram

avaliados pelos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, sendo o último àquele que melhor representa a cinética do processo de adsorção do pireno pelas turfas. Os valores dos parâmetros termodinâmicos revelaram que a adsorção de pireno pelas amostras TD e TF é espontânea nas condições experimentais utilizadas.

Finalmente, o conjunto de dados obtidos abre perspectivas para a utilização desse adsorvente natural na remoção de pireno presente em efluentes ou ainda em águas residuais.

## **6. PERSPECTIVAS DESTE TRABALHO**

- Avaliar outras variáveis do sistema de adsorção, como por exemplo, tamanho das partículas das turfas e temperatura do sistema;
- Avaliar o processo de adsorção utilizando mais modelos de isotermas de equilíbrio, como Isotermas de Redlich-Peterson, Tempkin, Toth, entre outras;
- Verificar a influência da variação do pH no processo de adsorção do pireno pelas amostras de turfa;
- O conjunto de dados obtidos abre perspectivas para a utilização desse adsorvente natural na remoção de pireno presente em efluentes ou ainda em águas residuais;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- 1 Lei, A. P.; Hu, Z. L.; Wong, Y. S.; Tam, N. F. Y. Removal of fluoranthene and pyrene by diferente microalgal species. **Bioresource Technonoly**, v. 98, p. 273-280, 2007.
- 2 Cheema, S. A.; Khan, M. I.; Shen, C.; Tang, X.; Farooq, M.; Chen, L.; Zhang, C.; Chen, Y. Degradation of phenanthrene and pyrene in spiked soils by single and combined plants cultivation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 384-389, 2010.
- 3 Toyama, T.; Furukawa, T.; Maeda, N.; Inoue, D.; Sei, K.; Mori, K.; Kikuchi, S.; Ike, M. Accelerated biodegradationof pyrene and benzo[ $\alpha$ ]pyrene in the *Phragmites australis* rhizosphere by bacteria-root exudate interations. **Water Research**, v. 45, p. 1629-1638, 2011.
- 4 Brown, P. A.; Gill, S. A.; Allen, S. J. Metal removal from wastewater using peat. **Water Research**, v. 34, p. 3907-3916, 2000.
- 5 U.S. EPA Risk Assessment Handbook: Human Health Evaluation Manual 200:1-4. Washington, DC. 1995.
- 6 Hwang, S.; Cutright, T. J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a sandy-loam soil. **Environmental Pollution**, v. 117, p. 371-378, 2002.
- 7 Ke, L.; Wong, T. W. Y.; Wong, A. H. Y.; Wong, Y. S.; Tam, N. F. Y. Negative effects of humic acid addition on phytoremediation of pyrene-contaminated sediments by mangrove seedlings. **Chemosphere**, v. 52, p. 1581-1591, 2003.
- 8 Shao, J.; Yu, G.; Wu, Z.; Peng, X.; Li, R. Responses of *Synechocystis sp.* PCC 6803 (cyanobacterium) photosystem II to pyrene stress. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, p. 1091-1095, 2010.
- 9 Sheng-You, X. U.; Ying-Xu, C.; Kuang-Fei, L.; Xin-Cai, C.; Qi, L.; Feng, L.; Zhao-Wei, W. Removal of pyrene from contaminant soils by white clover. **Pedosphere**, v. 19, p. 265-272, 2009.
- 10 Honkanen, J. O.; Wiegand, C.; Kukkonen, J. V. K. Humic substances modify accumulation but not biotransformation of pyrene in salmon yolk-sac fry. **Aquatic Toxicology**, v. 86, p. 239-248, 2008.
- 11 Tanaka, S.; Oba, K.; Fukushima, M.; Nakayasu, K.; Hasebe, K. Water solubility enhancement of pyrene in the presence of humic substances. **Analytica Chimica Acta**, v. 337, p. 351-357, 1997.

- 
- 12 Akkanen, J.; Penttinen, S.; Haitzer, M.; Kukkonen, J. V. K. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. **Chemosphere**, v. 45, p. 453-462, 2001.
  - 13 International Programme on Chemical Safety (IPCS). **Environmental Criteria 202. Selected Non-heterocyclic PAHs**, World Health Organization, Geneva, 1998.
  - 14 Netto, D. P. **Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos em Amostras Ambientais**, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.
  - 15 Costa, A. F. **Avaliação da contaminação humana por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHS): 1-hidroxipireno urinário**. Dissertação - Escola Nacional de Saúde Pública da Fundação Oswaldo Cruz, Rio de Janeiro, 2001.
  - 16 Namdari, R.; Law, F. C. P. Toxicokinetics of waterborne pyrene in rainbow trout (*Oncorhynchus mukiss*) following branchial or dermal exposure. **Aquatic Toxicology**, v. 35, p. 221-235, 1996.
  - 17 Ikenaka, Y.; Eun, H.; Ishizaka, M.; Miyabara, Y. Metabolism of pyrene by aquatic crustacean, *Daphnia magna*. **Aquatic Toxicology**, v. 80, p. 158-165, 2006.
  - 18 Mäenpää, K.; Leppänen, M. T.; Kukkonen, J. V. K. Sublethal toxicity and biotransformation of pyrene in *Lumbriculus variegates* (Oligochaeta). **Science of the Total Environment**, v. 407, p. 2666-2672, 2009.
  - 19 Sun, Y.; Yin, Y.; Zhang, J.; Yu, H.; Wang, X.; Wu, J.; Xue, Y. Hydroxyl radical generation and oxidative stress in *Carassius auratus* liver exposed to pyrene. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 71, p. 446-453, 2008.
  - 20 Jensen, M. H.; Nielsen, T. G.; Dahllöf, I. Effects of pyrene on grazing and reproduction of *Calanus Finmarchicus* and *Calanus glacialis* from Disko Bay, West Greenland. **Aquatic Toxicology**, v. 87, p. 99-107, 2008.
  - 21 Zhi-rong, L.; Li-min, Z.; Peng, W.; Kai, Z.; Chuan-xi, W.; Hui-hua, L. Competitive adsorption of heavy metal ions on peat. **Journal of China University of Mining & Technology**, v. 18, p. 0255-0260, 2008.
  - 22 Rafatullah, M.; Sulaiman, O.; Hashim, R; Ahmad, A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 70-80, 2010.
  - 23 Stumm, W.; Morgan, J. J. **Aquatic chemistry – chemical equilibrium and rates in natural waters**. 3ª edição, New York: John Wiley & Sans, 1996.

- 
- 24 Atkins, P. W. **Physical chemistry**. 5<sup>a</sup> edition. New York: Oxford University Press, 1994.
- 25 Rossner, A.; Snyder, S. A.; Knappe, D. R. U. Removal of emerging contaminants of concern by alternative adsorbents. **Water Research**, v. 43, p. 3787-3796, 2009.
- 26 Almeida, C. A. P.; Debacher, N. A.; Downs, A. J.; Cottet, L.; Mello, C. A. D. Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite Clay. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, p. 46-53, 2009.
- 27 Petroni, S. L. G.; Pires, M. A. F.; Munita, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, v. 23, p. 477-481, 2000.
- 28 Ringqvist, L.; Holmgren, A.; Öborn, I. Poorly humified peat as an adsorbent for metals in wastewater. **Water Research**, v. 36, p. 2394-3404, 2002.
- 29 Fernandes, A. N.; Almeida, C. A. P.; Menezes, C. T. B.; Debacher, N. A.; Sierra, M. M. D. Removal of methylene blue from aqueous solution by peat. **Journal of Hazardous Materials**, v. 144, p. 412-419, 2007.
- 30 Batista, A. P. S.; Romão, L. P. C.; Arguelho, M. L. P. M.; Garcia, C. A. B.; Alves, J. P. H.; Passos, E. A.; Rosa, A. H. Biosorption of Cr (III) using in natura and chemically treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 517-523, 2009.
- 31 Fernandes, A. N.; Almeida, C. A. P.; Debacher, N. A.; Sierra, M. M. D. Isotherm and thermodynamic data of adsorption of methylene blue from aqueous solution onto peat. **Journal of Molecular Structure**, v. 982, p. 62-65, 2010.
- 32 Lamim, A. P. B.; Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Bellato, C. R. Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação da adsorção competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**, v. 24, p. 18-23, 2001.
- 33 Qin, F.; Wen, B.; Shan, X.-Q.; Xie, Y.-N.; Liu, T.; Zhang, S.-Z.; Khan, S. U. Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd peat. **Environmental Pollution**, v. 144, p. 669-680, 2006.
- 34 Shen, Y.-H. Sorption of humic acid to soil: the role of soil mineral composition. **Chemosphere**, v. 38, p. 2489-2499, 1999.
- 35 Filipe, O. M. S.; Vidal, M. M.; Duarte, A. C.; Santos, E. B. H. Adsorption-desorption behavior of thiram onto humic acid. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 4906-4912, 2009.

- 
- 36 Wang, X.; Lu, J.; Xing, B. Sorption of organic contaminants by carbon nanotubes: influence of adsorbed organic matter. **Environmental Science & Technology**, v. 42, p. 3207-3212, 2008.
- 37 Twardowska, I.; Kysiol, J.; Goldrath, T.; Avnimelech, Y. Adsorption of zinc onto peat from peatlands of Poland and Israel. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 66, p. 387-405, 1999.
- 38 Fernandes, A. N.; Giovanela, M.; Almeida, C. A. P.; Esteves, V. I.; Sierra, M. M. D.; Grassi, M. T. Remoção dos hormônios  $17\beta$ -estradiol e  $17\alpha$ -etinilestradiol de soluções aquosas empregando turfa decomposta como material adsorvente. **Química Nova**, *in press*, 2011.
- 39 Viraraghavan, T.; Ayyaswami, A. Use of peat in water pollution control: a review. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 14, p. 230-233, 1987.
- 40 Jaerger, S.; Almeida, C. A. P.; Fernandes, A. N. Avaliação da capacidade de adsorção do p-nitrofenol pela turfa fibrosa. **XVIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. 2010.
- 41 Romão, L. P. C.; Lead, J. R.; Rocha, J. C.; Oliveira, L. C.; Rosa, A. H.; Mendonça, A. G. R.; Ribeiro, A. S. Structure and properties of brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 714-720, 2007.
- 42 Xiong, J. B.; Mahmood, Q. Adsorptive removal of phosphate from aqueous media by peat. **Desalination**, v. 259, p. 59-64, 2010.
- 43 Freitas, J. C. C.; Cunha, A. G.; Emmerich, F. G. Physical and chemical properties of a Brazilian peat char as a function of HTT. **Fuel**, v. 76, p. 229-232, 1997.
- 44 Instituto de pesquisas tecnológicas do estado de São Paulo. **Estudo das possibilidades de aproveitamento de turfa no estado de São Paulo**. São Paulo: Relatório 12.761, 1979.
- 45 Couillard, D. The use of peat in wastewater treatment. **Water Research**, v. 28, p. 1261-1274, 1994.
- 46 Von Post, L. Das genetische system der organogenen bildugen shwedens, memoires sur la nomentwe et classification des sols. **Committee Soil Science**, p. 287-304, 1924
- 47 Internet. <http://www.peatsociety.org/> Home-page da International Peat Society. Capturado em 24 de agosto, 2010.
- 48 Jung, A. -V.; Frochot, C.; Villieras, F.; Lartiges, B. S.; Parant, S.; Viriot, M. -L.; Bersillon, J. -L. Interaction of pyrene fluoroprobe with natural and synthetic humic substances: Examining

- the local molecular organization from photophysical and interfacial processes. **Chemosphere**, v. 80, p. 228-234, 2010.
- 49 Norma Brasileira, ABNT NBR 10007:2004, Amostragem de resíduos sólidos, 2004.
- 50 Giovanela, M.; Crespo, J. S.; Antunes, M.; Adamatti, D. S.; Fernandes, A. N.; Barison, A.; Da Silva, C. W. P.; Guégan, R.; Motelica-Heino, M.; Sierra, M. M. D. Chemical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from the bottom sediments of a Brazilian subtropical microbasin. **Journal of Molecular Structure**, v. 981, p. 111-119, 2010.
- 51 Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais, 2001.
- 52 Stevenson, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, and reactions**. New York: John Wiley and Sons, 1994.
- 53 Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. **Análise Instrumental**. 5a edição, Porto Alegre: Bookman, 2002.
- 54 Esteves, V. I. **Extração e caracterização de substâncias húmicas de diferentes ambientes aquáticos**. 1995. p. 257. Tese (Doutorado em Química) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 1995.
- 55 Preston, C. M. Applications of NMR to soil organic matter analysis: history and prospects. **Soil Science**, v. 161, p. 144-166, 1996.
- 56 Skjemstad, R. J.; Clarke, P.; Taylor, J. A.; Oades, J. M.; Newman, R. H. The removal of magnetic materials from surface soils. A solid state <sup>13</sup>C CP/MAS NMR study. **Australian Journal of Soil Research**, v. 32, p. 1215-1229, 1994.
- 57 Rauen, T. G. **Estudo, por tensão superficial e fluorescência, das propriedades surfactantes das substâncias húmicas e sua influência na solubilidade de HPAs em meio aquoso**. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- 58 Lista holandesa de valores de qualidade do solo e da água subterrânea – Valores STI 6530, 1999. [http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas\\_contaminadas/anexos/download/6530.pdf](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/areas_contaminadas/anexos/download/6530.pdf) (acessado em 07 de junho de 2011)
- 59 Kalaitzidis, S; Christanis, K. Scanning electron microscope studies of the Philippi peat (NE Greece): inicial aspects. **International Journal of Coal Geology**, v. 54, p. 69-77, 2003.



- 
- 60 Sathishkumar, M.; Pavagadhi, S.; Vijayaraghavan, K.; Balasubramanian, R.; Ong, S. L. Experimental studies on removal of microcystin-LR by peat. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 417-424, 2010.
- 61 Steelink, C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: Aiken, G. R.; Mcknight, D. M.; Wershaw, R. L.; MacCarthy, P. **Humic substances in soil, sediments and water**. (Eds). New York: Wiley Interscience, 1985. p. 457-476.
- 62 Rice, J. A.; MacCarthy, P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. **Organic Geochemistry**, v. 17, p. 635-648, 1991.
- 63 Amir, S.; Jouraiphy, A.; Meddich, A.; Gharous, M.; Winterton, P.; Hafidi, M. Estructural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and <sup>13</sup>C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 524-529, 2010.
- 64 Canellas, L. P.; Santos, G. A. Humosfera: tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas. Campos dos Goytacazes: Biblioteca do CCTA / UENF, 2005.
- 65 Mengchang, H. E.; Yehong, S. H. I.; Chunye, L. I. N. Characterization of humic acids extracted from the sediments of the various rivers and lakes in China. **Journal of Environmental Sciences**, v. 20, p. 1294-1299, 2008.
- 66 Botero, W. G.; Oliveira, L. C.; Rocha, J. C.; Rosa, A. H.; Santos, A. Peat humic substances enriched with nutrientes for agricultural applications: Competition between nutrientes and non-essential metals. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 307-311, 2010.
- 67 Bourbonniere, R. A.; Meyers, P, A.. Characterization of sedimentary humic matter by elemental and spectroscopic methods. **Canadian Journal of Spectroscopy**, v. 23, p. 35-41, 1978.
- 68 Gonzalez-Vila, F. J.; Martin, F.; del Rio, J. C.; Frnd, R. Structure characteristics and geochemical significance of humic acids isolated from three Spanish lignite deposits. **Science of the Total Environment**, v. 117/118, p. 335-343, 1992.
- 69 Fernandes, A. N.; Giovanela, M.; Esteves, V. I.; Sierra, M. M. S. Elemental and spectral properties of peat and soil samples and their respective humic substances. **Journal of Molecular Structure**, v. 971, p. 33-38, 2010.
- 70 Kuhry, P.; Vitt, D. H. Fossil carbon/nitrogen ratios as a measure of peat decomposition. **Ecology**, v. 77, p. 271-275, 1996.

- 
- 71 Kolaříková, I.; Příklad, T. R.; Hanus, R.; Jelínek, E. Thermal loading of smectite-rich rocks: Natural processes vs. laboratory experiments. **Applied Clay Science**, v. 29, p. 215-223, 2005.
- 72 Cocozza, C.; D'orazio, V.; Miano, T. M.; Shotyk, W. Characterization of solid and aqueous phases of a peat bog profile using molecular fluorescence spectroscopy, ESR and FT-IR, and comparison with physical properties. **Organic Geochemistry**, v. 34, p. 49- 60, 2003.
- 73 Zaccone, C.; Miano, T. M.; Shotyk, W. Qualitative comparison between raw peat and humic acids in an ombrotrophic bog profile. **Organic Geochemistry**, v. 38, p. 151-160, 2007.
- 74 Hatcher, P. G.; Rowan, R.; Mittingly, M. A.;  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR of marine humic acids. **Organic Geochemistry**, v. 2, p. 77-85, 1980.
- 75 Malcolm, R. L. **Application of solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy to geochemical studies of humic substances**, in: Hayes, M. H. B.; MacCarthy, P.; Malcolm, R. L.; Swift, R. S. (Eds.), *Humic Substances II. In Search of Structure*. New York: John Wiley & Sons, 1989.
- 76 Van Bergen, P. F.; Hatcher, P. G.; Boon, J. J.; Collinson, M. F.; De Leeuw, J. W. Macromolecular composition of the propagule wall of *Nelumbo nucifera*. **Phytochemistry**, v. 45, p. 601-610, 1997.
- 77 Liang, B. C.; Gregorich, E. G.; Schnitzer, M.; Schulten, H. R. Characterization of water extracts of two manures and their adsorption on soils. *Soil Science Society America Journal*, v. 60, p. 1758-1763, 1996.
- 78 Bayramoglu, G.; Altintas, B.; Arica, M. Y. Adsorption kinetics and thermodynamic parameters of cationic dyes from aqueous solutions by using a new Strong cation-exchange resin. **Chemical Engineering Journal**, v. 152, p. 339-346, 2009.
- 79 Sierra, M. M. D.; Rauen, T. G.; Tormen, L.; Debacher, N. A.; Soriano – Sierra, E. J. Evidence from surface tension and fluorescence data of a pyrene–assisted micelle–like assemblage of humic substances. **Water Research**, v. 39, p. 3811–3818, 2005.
- 80 Hwang, S.; Cutright, T. J. The impact of contact time on pyrene sorptive behavior by a Sandy-loam soil. **Environmental Pollution**, v. 117, p. 371-378, 2002.
- 81 Vasil'eva, S. Y.; Olenin, A. Y.; Romanovskaya, G. I.; Krutyakov, Y. A.; Pogonin, V. I.; Korotkov, A. S.; Zuev, B. K. Adsorption preconcentration of pyrene by silver nanoparticles and its determination in aqueous solutions. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, p. 1214-1220, 2009.

- 
- 82 Silva, L. R.; Ferreira, M. M. C. Estudo do coeficiente de partição octanol-água de bifenilas policloradas (PCBs) utilizando parâmetros topológicos. **Química Nova**, v. 26, p. 312-318, 2003.
- 83 Do na, M.; Alkan, M.; Demirbas, Ö.; Özdemir, Y.; Özmetin, C. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite from aqueous solutionsiversity. **Chemical Engineering Journal**, v. 124, p. 89-101, 2006.
- 84 Chang, Y.; Lv, X.; Zha, F.; Lei, Z. Sorption of *p*-nitrophenol by anion-cation modified palygorskite. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 826-831, 2009.
- 85 Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. solids. **Journal of American Chemical Society**, v. 38, p. 2221-2295, 1916.
- 86 Freundlich, H. Über die adsorption in Lusungen. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 57, p. 385-470, 1906.
- 87 Rodrigues, L. A.; Silva, M. L. C. P. Adsorção de íons fosfato em óxido de nióbio hidratado. **Química Nova**, v. 32, p. 1206-, 2009.
- 88 Megouda, N.; Hamlat, M. S.; Kadi, H.; Saibi, H.; Gherbi, A. Removal of natural uranium from water produced in the oil industry using Algerian bentonite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 272, p. 75-79, 2007.
- 89 Eren, E. Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey. **Journal of Hazardous Materials**, v. 162, p. 1355-1363, 2009.
- 90 Errais, E.; Duplay, J.; Darragi, F.; M'Rabet, I.; Aubert, A.; huber, F.; Morvan, G. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. **Desalination**, 2011, doi: 10.1016/j.desal.2011.02.031.
- 91 Kardivelu, K.; Namasivayam, C. Agricultural by-products as metal adsorbents: sorption of lead (II) from aqueous solutions onto coirpith carbono. **Environmental Technology**, v. 21, p. 1091-1097, 2000.
- 92 Lagergren, S. K. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kung Svenska Vetenskapsakad Handl**, v. 24, p. 1-39, 1898.
- 93 Weber, W. J.; Morris, J. C. Kinetics of adsorption carbon from solutions. **Journal Sanitary Enneering Division. Proceedings. American Society of Civil Engineers**, v. 89, p. 31-60, 1963.

- 
- 94 Soto, M. L.; Moure, A.; Demínguez, H.; Parajó, J. C. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 105, p. 1-27, 2011.
- 95 Almeida, C. A. P.; dos Santos, A.; Jaeger, S.; Debacher, N. A.; Hankins, N. P. Mineral waste from coal mining for removal of astrazon red dye from aqueous solutions. **Desalination**, v. 264, p. 181-187, 2010.