

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Bruna P. Szpoganicz

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DAS INTERAÇÕES DO ÍON
Al(III) COM A TURFA DECOMPOSTA FINA (TDF)**

Florianópolis
2018

Bruna P. Szpoganicz

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DAS INTERAÇÕES DO ÍON
Al(III) COM A TURFA DECOMPOSTA FINA (TDF)**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal de Santa Catarina, para a obtenção do Grau de Mestre em Química.
Área de Concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst.

Florianópolis
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Szpoganicz, Bruna P.

Estudo Físico-Químico das interações do íon Al(III) com a Turfa Decomposta Fina (TDF) / Bruna P. Szpoganicz; Orientador, Luiz Fernando Dias Prost - Florianópolis, SC, 2018.

93 p.: grafs, tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências.

1. Turfa. 2. Al(III). 3. Cinética. 4. Isoterma de Adsorção. 5. Mecanismo de adsorção. 6. Grupos Funcionais. 7. TD-1997/12. I. Probst, Luiz Fernando Dias. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós Graduação em Química. III Título.

CDU 54

Bruna P. Szpoganicz

**ESTUDO FÍSICO-QUÍMICO DAS INTERAÇÕES DO ÍON $Al(III)$
COM A TURFA DECOMPOSTA FINA (TDF).**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química”, e aprovada em sua forma final pelo Programa Pós Graduação em Química

Florianópolis, 22 de março de 2018.

Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado
Coordenador do Curso

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Fernando Dias Probst
Orientador
Universidade Federal de Santa
Catarina

Prof. Dr. Antônio Sálvio
Mangrich
Universidade Federal do Paraná

Prof. Dr. Mauro César Marghetti
Laranjeira
Membro Externo
PORTOCALI- Pesquisa,
Desenvolvimento e Inovação

Prof. Dr. Luiz Augusto S.
Madureira
Universidade Federal de Santa
Catarina

Este trabalho é dedicado aos meus pais
Bruno e Virtes pelo amor e incentivo a
minha formação.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me orientado e iluminado nesta caminhada em todas as horas.

Ao passar dos anos de estudo percebi que não me tornava necessariamente uma pessoa melhor pelos títulos que ia conquistando. Mas aquilo que eu tinha de melhor, havia recebido em casa. Afinal, os títulos são como brincos, apenas emolduram o rosto. Por isso, agradeço aos meus pais Virtes e Bruno. Talvez nem sempre eu tenha expressado claramente a importância deles na minha vida. Agradeço à minha irmã Rafaela, que muito amo e admiro. Ao meu irmão Tadeu que se tornou uma pessoa tão hamorosa. Ao meu cunhado Daniel, que sempre me inspira a pensar com mais calma. A minha cunhada, Valéria, por completar uma família que busca harmonia. As minhas sobrinhas Isabella Louise e Louella Avery que refletem a alegria que eu tanto sinto saudades. E a minha avó Thereza, por me apoiar nos meus sonhos. A eles que me ensinaram a amar tão intensamente e a lutar desesperadamente pela vida, compartilhando-a comigo.

Aos meus primos Bráulio, Camila, Carla Caroline, David, Felipe Eduardo, Igor, Lucas, Marcos, Mateus, Paulo Ricardo, Ramon e Vítor por apoiarem meus sonhos e acreditarem na minha capacidade.

Ao professor Dr. Luiz Fernando Dias Probst pela orientação e pela confiança depositada em mim para concluir este trabalho.

Ao professor Dr. Bruno Szpoganicz por ter me ajudado nos estudos potenciométricos, e por ter me apoiado nesta fase da vida.

Ao Dr. Erineu Wonibaldo Schwingel pelas amostras de Turfas por ele cedidas.

Ao professor Dr. Hernán Terenzi por ter disponibilizado o seu laboratório CEBIME para a realização dos experimentos de Cinética.

Ao professor Dr. Josiel Domingos Barbosa por ter disponibilizado o seu laboratório LACBIO para a realização dos experimentos de Isotermas.

A professora Dra. Rozangela Curi Pedroza por disponibilizar seu laboratório LABIOEX para a realização dos experimentos de fluorescência.

Ao jornalista Sergio Lino por ter me ajudado nas correções e sugestões.

Ao Dr Thiago Guimarães Costa da Fundação Catarinense de Cultura pela amizade e ajuda nos experimentos de SEM.

Aos meus colegas e amigos do laboratório Alexandre, Augusto, Bruno, Eduardo, Everton, Gabriel, Graziela, Heitor, João Paulo, Laura,

Letícia, Lino, Márcio, Marina, Marília, Maylin, Natália, Polyana, Renan, Renato, Ricardo, Thuany e Vicente pela agradável convivência e realização deste trabalho.

Aos amigos do grupo CEBIME, LABIOEX, LABOCATHe e LACBIO pela amizade e convívio, e colaboração nos trabalhos executados.

Aos meus amigos Aline, Amanda, Ana Carolina, Ana Karerina, Beatriz, Bianca, Carina, Cleiton, Cristina, Dagwin, Edir, Edson, Eloah, Fabiana, Fabíola, Ghislaine, Gladys, Isadora, Jainara, Jéssica, Jennifer, Júlio, Lucas, Luísa, Maria, Marina, Maíra, Melissa, Natália, Renata, Taís e Thiago pelo convívio na longa caminhada do Mestrado de Química.

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina.

Aos funcionários da secretária da Pós Graduação Andrezza, Grace e Jadir e da Central de Análises, em especial Ângelo e Nilton, pelos serviços prestados.

A CAPES, pela concessão da bolsa de estudo que viabilizou a execução deste trabalho.

Aos membros da banca examinadora.

A todos os professores do departamento de Química.

A todos que contribuíram para a realização deste trabalho.

“A ciência é bonita. A beleza que devemos aproveitar dela, e que talvez algum dia seja uma descoberta científica como a radioatividade, pode realmente beneficiar toda a humanidade”. (Marie Curie, 1911).

“Na natureza nada se cria. Nada se perde. Tudo se transforma”. (Antoine Lavoisier).

RESUMO

As interações da Turfa Decomposta Fina (TDF), de Arroio Silva, SC, com o íon Al(III) foram estudadas. A análise do espectro de Infravermelho (IV) confirma a presença dos grupos funcionais característicos da Turfa. Estudos cinéticos revelaram que com um coeficiente de correlação elevado, a cinética de pseudo-segunda ordem mostra um bom acordo entre os valores de q_e experimentais e calculados, indicando que na adsorção de Al(III) na Turfa a etapa determinante na biosorção do alumínio(III) é uma adsorção química, envolvendo quelatação, seguindo o modelo de Langmuir que é limitado a formação de uma monocamada de íons metálicos. O modelo de Adsorção da Isoterma de Langmuir foi utilizado, e as capacidades máximas de adsorção em pH 1,0; 2,5 e 4,0 foram respectivamente 5,42; 5,89 e 6,09 mg, por grama de Turfa. O mecanismo de adsorção sugerido envolve uma complexação do íon Al(III) com os grupos oxigenados presentes na Turfa. A análise de microscopia eletrônica mostrou uma superfície rugosa e porosa. A determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) indica que as interações do íon Al(III) com a Turfa são bem mais fortes do que simples interações eletrostáticas. As quantidades molares dos grupos funcionais presentes, as constantes das interações do íon Al(III) com esses grupos, e as curvas de distribuição dessas interações foram determinadas. Em valores de pH até pH = 4,4 o íon Al(III) está preferencialmente coordenado com o grupo ftálico. Em valores de pH maiores várias interações ocorrem: uma monohidróxida com o grupo ftálico, Al(OH)(Fit); uma dihidróxida com um ftálico e um catecol; que predomina em valores de pH 4,5 até 8,2, [Al(OH)₂(Fit)(Cat)]³⁻; uma monohidróxida biftálica, Al(OH)(Fit)₂ e uma dihidróxida com um catecol e um salicílico, [Al(OH)₂(Cat)(Sal)]²⁻ que compete com o íon aluminato, Al(OH)₄⁻. A relação linear de Stern-Volmer, da supressão da fluorescência dos grupos aromáticos da Turfa pelo íon Al(III), confirma os resultados de equilíbrio.

Palavras-chave: Turfa. Al(III). Cinética. Isoterma de Adsorção. Mecanismo de adsorção. Grupos Funcionais.

ABSTRACT

The interactions of the Fine Decomposed Peat (TDF) of Arroio Silva, SC, with the Al(III) ion were studied. Infrared (IR) spectrum analysis confirms the presence of the characteristic functional groups of Peat. Kinetic studies have shown that with a high correlation coefficient, the pseudo-second order constant shows a good agreement between the values of experimental and calculated q_e , indicating that the adsorption of Al(III) on the peat, the determining step in the biosorption of Al(III) is a chemical adsorption, involving chelation, following the model of Langmuir which is limited to the formation of a monolayer of metallic ions. The Langmuir isotherm adsorption model was used, and the maximum adsorption capacities at pH 1.0; 2.5 and 4.0 were respectively 5.42; 5.89 and 6.09 mg per gram of Peat. The suggested adsorption mechanism involves a complexation of the Al(III) ion with the oxygen groups present in the Peat. Electron microscopy analysis showed a rough and porous surface. The determination of the Point of Zero Charge (PZC) indicates that the interactions of the Al(III) ion with the Peat are much stronger than simple electrostatic interactions. The molar amounts of the functional groups present, the constants of the Al(III) ion interactions with these groups, and the distribution curves of these interactions were determined. At pH values up to pH = 4.4 the Al(III) ion is preferably coordinated with the phthalic group. In higher pH values several interactions occur: a monohydroxide with the phthalic group, $\text{Al}(\text{OH})(\text{Fit})$; a dihydroxide with a phthalic and a catechol, which predominates in values of pH 4.5 up to 8.2, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Fit})(\text{Cat})]^{3-}$; a monohydroxide biphtalic, $\text{Al}(\text{OH})(\text{Fit})^2$. and a dihydroxide with a catechol and a salicylic group, $[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Cat})(\text{Sal})]^{2-}$, competing with aluminate ion, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. The linear relationship of Stern-Volmer suppression of the Peat aromatic groups fluorescence with the addition of Al(III) ion confirms the equilibrium results.

Keywords: Peat. Al(III). Kinetics. Isotherm of adsorption. Adsorption Mechanism. Functional Groups.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapa de Formação do Carvão	27
Figura 2 – Mapa da Região Sul de Santa Catarina.....	28
Figura 3 – Mecanismo de formação da Turfa	32
Figura 4 – Grupos funcionais quelantes nos ácidos húmicos.....	34
Figura 5 – Solubilidade das Substâncias Húmicas	39
Figura 6 – Estrutura bidimensional proposta para os Ácidos Húmicos.	40
Figura 7 – Correlações entre a idade da Turfa nos pântanos estudados e a constante de estabilidade complexante dos íons cobre(II) dos Ácidos Húmicos isolados da Turfa estudada.....	41
Figura 8 – Estruturas de complexos alumino-orgânicos	47
Figura 9 – Distribuição das espécies de hidrólise do íon Al(III).....	48
Figura 10 – Área dominada pela acidez de Alumínio(III) no solo.....	50
Figura 11 – Esquema experimental da análise da Turfa.....	53
Figura 12– Célula termostatzada.....	54
Figura 13 – Espectro de IV da Turfa Natural e a Turfa com Al(III)	58
Figura 14 – Gráfico cinético do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Al(III)	60
Figura 15 – Gráfico cinético do modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de Al(III)	61
Figura 16 – Isotermas da adsorção de Al(III) pela Turfa em pH 4,0.....	63
Figura 17 – Isotermas de Langmuir do sistema Turfa-Al(III) em pH 1,0; 2,5 e 4,0.....	64
Figura 18 – Forma linear da Isoterma de Langmuir da adsorção de Al(III) na Turfa em pH 1,0; 2,5 e 4,0.....	65
Figura 19 – Estrutura de adsorção do íon Al(III)	68
Figura 20– Espectro de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)..	69
Figura 21 – Ponto de Carga Zero	70
Figura 22 – Curvas de Titulação	71
Figura 23 – Distribuição das interações do íon Al(III) com a Turfa TDF	73
Figura 24 – Gráfico de Stern Volmer do sistema Al(III)-Turfa em pH=1,8	74

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Reagente e Marca	53
-----------------------------------	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Grau de humificação da Turfa	29-30
Tabela 2 – Reservas de Turfa no Brasil	31
Tabela 3 – Logaritmos das constantes de formação dos complexos dos ânions orgânicos: citrato, gluconato e tartarato, com o íon Al(III) ($\mu = 0,10$ M, $T = 25,0$ °C)	46
Tabela 4 – Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos para a adsorção de Al(III) na Turfa	60
Tabela 5 – Valores da quantidade máxima de Al(III) adsorvida e a constante de equilíbrio de adsorção	64
Tabela 6 – Valores da quantidade máxima de Al(III), Ni(II) e Pb(II) adsorvidos, pH e a origem da Turfa, 25°C	66
Tabela 7 – Valores dos pKas médios dos grupos presentes na Turfa TDF e a quantidade de cada um em mmol/g	72
Tabela 8 – Constantes de equilíbrio das interações da Turfa TDF	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AH – Ácido Húmico
Carb – Ácido carboxílico
Cat – Catecol
 C_e – Concentração de equilíbrio
 C_0 – Concentração inicial do íon metálico em solução
 C_t – Concentração no tempo t do íon metálico em solução
COD – Carbono Orgânico Dissolvido
COT – Carbono Orgânico Total
Fen – Fenol
Fit – Ftálico
h – velocidade inicial de adsorção
IV – Infravermelho
 k_1 – Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem
 k_2 – Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem
 K_F – Constante de Freundlich
 K_L – Constante de Langmuir
m – Massa da Turfa
PCZ – Ponto de Carga Zero
 q_e – Quantidade do íon metálico adsorvido no equilíbrio
 q_m – Capacidade efetiva de adsorção (quantidade máxima adsorvida)
 q_t – Quantidade do íon metálico adsorvido no tempo t
Sal – Salicílico
SEM – Microscopia Eletrônica de Varredura
SH – Substâncias Húmicas
t – Tempo
TDF – Turfa Decomposta Fina
TF-IV – Infravermelho com Transformada de Fourier

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1	ORIGEM DA TURFA	27
2.2	CLASSIFICAÇÃO DAS TURFAS	28
2.3	INTERAÇÕES DA TURFA COM METAIS E MOLÉCULAS POLARES	32
2.4	SUBSTÂNCIAS HÚMICAS	38
2.5	TOXICIDADE DO ÍON Al (III).....	42
3	OBJETIVOS.....	51
3.1	OBJETIVO GERAL	51
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	51
4	PARTE EXPERIMENTAL.....	53
4.1	REAGENTES	53
4.2	LAVAGEM DA TURFA	53
4.3	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	54
4.4	TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA	54
4.5	ESTUDOS CINÉTICOS.....	55
4.6	ANÁLISE DE ISOTERMAS.....	55
4.7	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	56
4.8	ANÁLISE DE PONTO DE CARGA ZERO	56
4.9	ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA.....	56
5	RESULTADOS.....	57
5.1	ANÁLISE DO ESPECTRO DE FTIV DA TURFA NATURAL E INTERAÇÕES COM O ÍON Al(III)	57
5.2	CINÉTICA	58
5.3	EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO.....	62
5.4	MECANISMO DE ADSORÇÃO	67
5.5	ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	68
5.6	DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO	69
5.7	DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES TERMODINÂMICAS.	70
5.8	FLUORESCÊNCIA	73
6	CONCLUSÃO	75
	REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

A Turfa é uma mistura heterogênea de material vegetal (húmus) mais ou menos decomposto que se acumulou em um ambiente saturado de água, na ausência de oxigênio. Inúmeras gerações de vegetais como gramíneas, musgos, arbustos e árvores prosperam, morrem e submergem, ficando cobertas pela água em que se desenvolvem. A água exclui o ar, impossibilita a oxidação rápida, agindo como preservativo parcial. A destruição se processa principalmente pela ação de fungos, bactérias anaeróbicas, algas e certos tipos de animais aquáticos microscópicos, que se desintegram com os tecidos, liberam os componentes gasosos e facilitam a síntese do húmus. À medida que se sucedem, as gerações de vegetais se depositam nos pântanos ou banhados, em diversas camadas de resíduos orgânicos. Esse material orgânico ocorre em várias regiões do Brasil. É um bom adsorvente de metais (BRADY, 1989). Estima-se que uma camada de 30 cm de turfa demore entre 100 e 500 anos para ser formada (CARVALHO et al., 2017).

Os silicatos compõem uma classe importante de minerais cujas rochas expostas ao intemperismo formam a maioria dos solos. As estruturas dos silicatos baseiam-se no silício tetraédrico. Nessas estruturas poliméricas de SiO_4 , o átomo de Si ocupa o centro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices. Uma cadeia simples ou um anel SiO_4 , possuindo dois átomos de oxigênio compartilhados para cada átomo de silícios, tem fórmula SiO_3^{2-} . Os silicatos são poliméricos como $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{2-}$ que aparece no mineral $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Alguns espaços tetraédricos podem ser ocupados por íons Al^{3+} . Como o alumínio é trivalente, Al(III), e o silício é tetravalente, Si(IV), essa ocupação acarreta um aumento da carga negativa, sendo necessário um cátion adicional como H^+ , Na^+ , K^+ e Ca^{2+} para o equilíbrio das cargas (BAIRD, 2007).

À medida que o pH do solo cai abaixo de 5,5, o íon Al^{3+} é solubilizado no solo, que pode ser a principal espécie de Al tóxica na rizosfera (KINRAIDE, 1991; KOCHIAN et al., 2004, 2005). Com a diminuição do pH, a concentração de Al^{3+} na solução do solo aumenta até pH 4,1 onde a atividade do Al^{3+} é máxima. E as atividades do Al^{3+} na superfície da membrana plasmática da planta alcançam um máximo numa faixa de pH ampla, entre pH 4,1 e 4,8 (KINRAIDE, 2003).

Quase metade dos solos brasileiros é solo ácido. Principalmente o cerrado. E quase todos enfrentam problemas de toxicidade do alumínio(III), com respeito ao crescimento das plantas. Em solos ácidos (pH < 5,5) ocorre a produção de Al solúvel, que pode ser assimilado pelas

plantas, afetando o crescimento das raízes, e, conseqüentemente, o crescimento das plantas (MIMMO et al., 2013).

A caracterização dos equilíbrios de adsorção do íon Al^{3+} e do mecanismo envolvido pode ajudar no uso de Turfas na correção do solo para segurar o Al solúvel, não permitindo que seja assimilado pelas plantas.

Além disso, as Turfas poderão ser utilizadas no processo de filtração para a captura do íon Al^{3+} presente nas águas de abastecimento público. O acúmulo de Al(III) nas células do cérebro está relacionado com o mal de Alzheimer. E a remoção do Al residual nas águas, através do uso de turfas na filtração, poderá ajudar a prevenir a população de adquirir essa doença. (YOKEL et al., 2007).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ORIGEM DA TURFA

A Turfa é um material orgânico que se forma nos alagados em condições ácidas de pântanos e mangues. Estas condições favorecem o crescimento de musgos. Quando as plantas morrem, elas não se decompõem. Em vez disso, a matéria orgânica é estabilizada e se acumula lentamente como Turfa, devido à falta de oxigênio no pântano. Sob condições apropriadas, a Turfa é a fase mais precoce na formação de carvão. A Turfa é o primeiro estágio da fossilização da matéria orgânica. Durante o processo de fossilização da matéria orgânica ocorre o aumento do teor de carbono em detrimento do teor dos demais elementos, como o oxigênio, hidrogênio e nitrogênio, que diminuem (FRANCHI, J. G., 2000; BROWN, P. A. et al, 2000) (Figura 1).

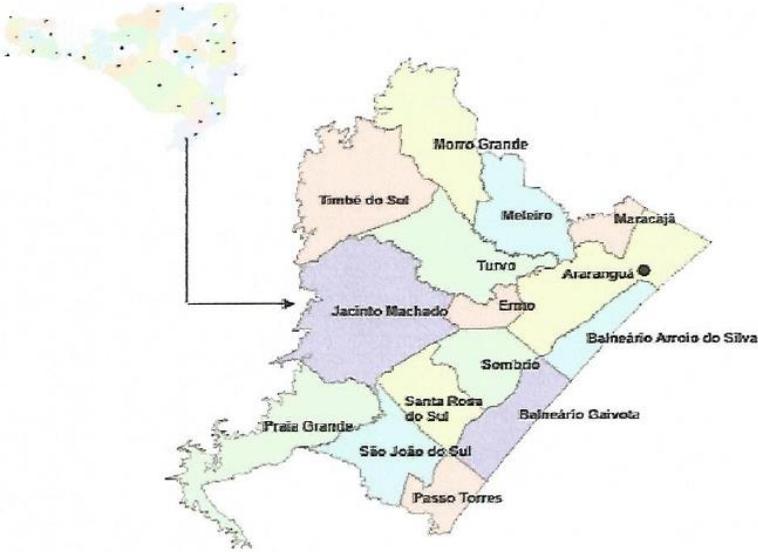
Figura 1. Etapas de formação do carvão



Fonte: GEOCACHING: INCARBONIZAÇÃO, 2018.

Em Santa Catarina, as turfeiras localizam-se principalmente em Balneário de Arroio Silva, onde são exploradas comercialmente. O município de Balneário de Arroio Silva está localizado ao sul de Santa Catarina, próximo do município de Araranguá (Figura 2).

Figura 2. Mapa da Região Sul de Santa Catarina



Sob o seu estado natural, as turfeiras geralmente têm uma camada de água alta, e seus componentes lenhosos são invariavelmente inundados, permanecendo intactos, sob condições anaeróbicas sustentadas. Uma vez que a Turfa é drenada, o processo de oxidação se configura, resultando na decomposição e mineralização da matéria orgânica. Assim, é comum ver o perfil do solo da Turfa consistindo em três horizontes diferenciados por sapric (mais decomposto), hemíaco (parcialmente decomposto), e fibroso (bruto, não-decomposto). As Turfas mais profundas, especialmente em Sarawak (um dos dois estados da Malásia, na ilha de Borneo), tendem a ser menos decompostas (mais lenhosas). Mas, à medida que as turfeiras são drenadas, a decomposição aumenta. A espessura desses três horizontes varia de acordo com o nível da água. As camadas sapric podem se estender mais profundamente na Turfa drenada (LIM, 2012).

2.2 CLASSIFICAÇÃO DAS TURFAS

De acordo com a profundidade, as Turfas são classificadas em: turfas rasas (0,5-1,0 m), turfas moderadamente profundas (1,0 – 3,0 m) e turfas profundas (> 3,0 m) (LIM,1989).

A Turfa Decomposta Fina (TDF) (0 a 7 m), oriunda de campos mais antigos da turfeira, com grau de humificação H7 e H10 (Tabela 1), possui um tempo de formação entre 7 e 10 mil anos, segundo estudos geológicos. As turfas são normalmente classificadas segundo seu grau de decomposição. O modelo mais frequentemente utilizado foi desenvolvido por Von Post (CLYMO, 1983), onde a Turfa é classificada numa escala visual de 10 pontos (da mais incipientemente decomposta H1, até àquela totalmente decomposta H10), após um teste de campo de “squeezing” – que consiste em espremer à mão uma amostra fresca e molhada, observando o aspecto do material que flui entre os dedos, e aquele que fica retido.

Tabela 1: Grau de Humificação da Turfa (FUCHSMAN,1980)

Grau de Humificação	Características
H1	Turfa completamente não decomposta. Quando espremida, libera água clara. A planta permanece facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
H2	Turfa quase completamente não decomposta. Quando espremida, libera água quase clara ou amarelada. A planta permanece ainda facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
H3	Turfa muito ligeiramente decomposta. Quando espremida libera água marrom enlameada, mas sem deixar passar nenhuma turfa por entre os dedos. A planta permanece ainda identificável. E não apresenta qualquer material amorfo.
H4	Turfa ligeiramente decomposta. Quando espremida libera água enlameada muito escura. Nada da turfa passa por entre os dedos. Mas a planta permanece pastosa, e perde algumas de suas características de identificação.
H5	Turfa moderadamente decomposta. Quando espremida, libera água enlameada com pequena quantidade de turfa granular amorfa, escapando por entre os dedos. A estrutura da planta permanece indistinta, embora ainda seja possível reconhecer algumas características. O resíduo é muito pastoso.

H6	Turfa mais moderadamente decomposta. Apresenta uma estrutura indistinta, da planta. Quando espremida, cerca de um terço da turfa escapa por entre os dedos. O resíduo é muito pastoso, mas mostra a estrutura da planta mais distintamente do que antes de ser espremida.
H7	Turfa decomposta. Contém muito material amorfo, sendo a estrutura da planta levemente reconhecível. Quando espremida, cerca de metade da turfa escapa por entre os dedos. A água, se liberada, é muito escura e quase pastosa.
H8	Turfa altamente decomposta. Apresenta grande quantidade de material amorfo e estrutura da planta muito indistinta. Quando espremida, cerca de dois terços da turfa escapam por entre os dedos. Uma pequena quantidade de água pastosa pode ser liberada. O material da planta que permanece na mão consiste de resíduos como raízes e fibras, que resistem à decomposição.
H9	Turfa praticamente decomposta. Nela não há quase nenhuma estrutura reconhecível da planta. Quando espremida, é uma pasta quase uniforme.
H10	Turfa completamente decomposta. Não é possível distinguir a estrutura da planta. Quando pressionada, toda a turfa escapa por entre os dedos.

No Brasil, existem turfeiras distribuídas em todo o território nacional: Região Turfeira do Sul, Região do Sudeste, Região Turfeira do Centro-Oeste, Região Turfeira Mineira e do Alto Rio São Francisco, Região Turfeira Baiana/Sergipana, Região Turfeira do Nordeste e Região Turfeira Amazônica. Essas regiões estão cadastradas na Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM,1982)(Tabela 2).

Tabela 2: Reserva de Turfa no Brasil (CESP, 1985).

Região	Reservas <i>in situ</i> 10 ⁶ m ³			
	Medida	Indicada	Inferida	Total
Amazônica	Não disponível	Não disponível	15000 a 20000	15000 a 20000
Nordeste Oriental	Não disponível	243	200	443
Sudeste	360	64	360	784
Sul	42	Não disponível	Não disponível	42
Centro-Oeste	39	Não disponível	Não disponível	39
Mineira/Alto Rio São Francisco	263	34	Não disponível	297
Baiano-Sergipano	303	497	800	1600
Nordeste Setentrional	Não disponível	Não disponível	138	138
TOTAL BRASIL	1007	838	16498 a 21498	18219 a 23219

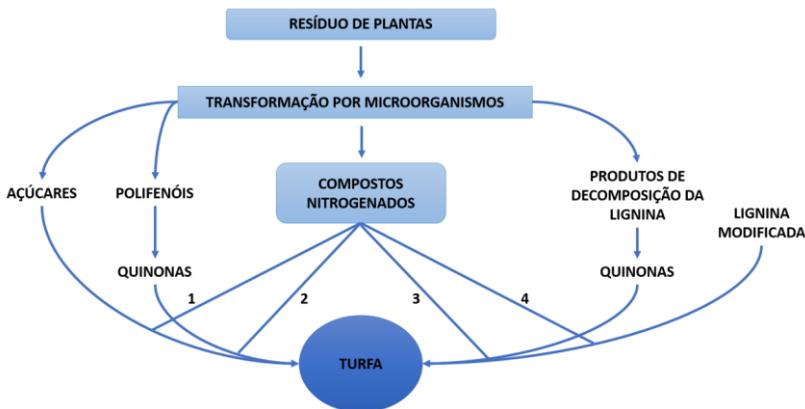
As turfeiras da Bahia e do Sergipe são compostas por vegetais vivos cobertos por uma lâmina de água, sem cobertura mineral. E mais ao Norte, as turfeiras em sua maior parte são fósseis. As reservas de Turfas do Brasil são da ordem de $20 \times 10^9 \text{ m}^3$ (TOLEDO, 1999).

Uma outra classificação da Turfa aparece como: Turfa Sedimentar, Turfa Fibrosa e Turfa Lenhosa. A Turfa Sedimentar se acumula em águas profundas. Deriva-se de matéria vegetal que se humifica na sua quase totalidade. Essa turfa, quando seca, absorve água com muita lentidão, mantendo um aspecto duro e lenhoso, sendo desfavorável para fins agrícolas. A Turfa Fibrosa apresenta elevado coeficiente de retenção de água. A Turfa Fibrosa é composta de vários tipos que podem apresentar diversos graus de decomposição. As Turfas não são muito ácidas e apresentam melhor proporção de nutrientes. A Turfa Lenhosa é em geral encontrada na superfície, resulta dos resíduos não só de árvores carducifólias e de coníferas, como também de arbustos e outros vegetais. A despeito da grande diversidade de vegetais, a Turfa Lenhosa é bastante homogênea (BUCKMAN, 1979).

2.3 INTERAÇÕES DA TURFA COM METAIS E MOLÉCULAS POLARES

COUPAL e LALANCETTE (1976) afirmam que as substâncias húmicas presentes na Turfa são as responsáveis pela elevada capacidade de adsorção de metais de transição e moléculas orgânicas polares. A Turfa é um material quimicamente complexo, constituído por 4 grupos principais: betumes (ácidos graxos, ceras e esteróides), substâncias húmicas (ácidos húmicos, ácidos fúlvicos e huminas), carboidratos, celulose e ligninas (substâncias polifenólicas, a exemplo dos ácidos húmicos). Normalmente lignina e celulose são os constituintes maiores. O teor em substâncias húmicas é função direta do grau de decomposição, uma vez que elas não existem naturalmente nas plantas vivas, e são produtos intermediários no ciclo de decomposição da matéria orgânica e caracterizadas como ricas em grupos funcionais oxigenados, tais como COOH, OH fenólico, catecol, salicílico, OH alcoólico e C=O de quinonas. As substâncias não-húmicas consistem de componentes pertencentes às classes de moléculas conhecidas da química orgânica, como: proteínas, aminoácidos, carboidratos e lipídios (FUCHMAN, 1980; STEVERSON, 1994), (Figura 3).

Figura 3. Mecanismo de formação das Turfas



Fonte: adaptado de FUCHMAN, 1980.

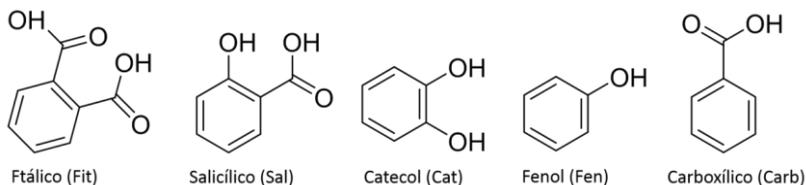
Nas proteínas presentes nas Turfas existem contatos hidrofóbicos entre as cadeias laterais dos radicais da fenilalanina, leucina, isoleucina, valina, prolina, Metionina e triptofano. As forças hidrofóbicas contribuem

na estabilização da estrutura terciária das proteínas e determinam as propriedades dos lipídios e membranas biológicas. A presença de aminoácidos, cadeias de hidrocarbonetos e outros fragmentos não polares na sua composição, está relacionada às propriedades hidrofóbicas das substâncias húmicas (SOKOLOWSKA et al., 2005).

O grau de decomposição da turfa influencia as propriedades químicas da matéria orgânica, a estrutura química do AH (Ácido Húmico) e as propriedades de molhadura (a quantidade de água adsorvida na turfa). O teor mais alto de COT (Carbono Orgânico Total) foi característico da turfa de junco-junco (Turfa proveniente de herbáceas como juncos e agapés), com o grau de decomposição H5 e com menor valor de pH. A turfa investigada foi caracterizada por um aumento dos valores de COT e uma diminuição dos valores de COD (Carbono Orgânico Dissolvido) com o aumento da profundidade do perfil do solo (SZAJDAK et al., 2010).

Os equilíbrios ácido-básicos dos ácidos húmicos foram caracterizados considerando a heterogeneidade dos grupos coordenantes presentes, e os efeitos eletrostáticos. O modelo contínuo de distribuição de pKa, em que os grupos funcionais ácidos assumidos na molécula húmica, foram adaptados aos dados de titulação experimental por análise de regressão não-linear, de mínimos quadrados. Sugeriu-se que existem grupos ácidos fortes e fracos na molécula húmica, que se desprotonam continuamente de acordo com a distribuição de pKa (FUKUSHIMA, et al., 1995). As interações de um ácido húmico com os íons Zn(II) e Cu(II) foram caracterizadas por titulação potenciométrica, espectroscopia de fluorescência e infravermelho. As constantes de equilíbrio dos diversos grupos funcionais do ácido húmico com esses íons metálicos foram determinadas. E a quantidade de cada grupo foi: fenol = 0,666 ; carboxílico = 1,042; catecol = 0,540; ftálico = 1,163 e salicílico = 0,810 mmols por grama de ácido húmico e as curvas de especiação dos diversos grupos foram calculadas. Os grupos quelantes detectados estão representados na Figura 4. Esses grupos encontram-se distribuídos ao longo das estruturas dos compostos que formam o ácido húmico. (COSTA et al., 2008).

Figura 4. Grupos funcionais quelantes presentes nos ácidos húmicos.



A adsorção é considerada uma das formas mais eficazes de remoção de íons metálicos a partir de soluções aquosas. Uma vantagem desse processo é a sua reversibilidade, que por meio de dessorção permite a regeneração dos adsorventes utilizados, e a recuperação dos compostos adsorvidos, incluindo os íons metálicos nocivos para o meio ambiente (KLAPISZEWSKI et al., 2015; NAIYA, et al., 2009; WAWRZKIEWICZ & HUBICKI, 2011; SENTHIL KUMAR et al., 2012). Um fator importante que determina a eficácia da adsorção é a seleção de condições de processo adequadas, incluindo o pH do sistema, massa de sorvente, temperatura e tempo de processo (LOURIE & GJENGEDAL, 2011; KOWALCZY et al., 2013). No estudo de remoção de íons Pb(II) de uma solução aquosa, a turfa coletada de Brunei Darussalan (Estado soberano localizado na costa norte da ilha de Bornéu, no Sudeste Asiático) mostrou uma afinidade notável com Pb(II). Microscopia eletrônica, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de fluorescência de raio X, realizadas em amostras de Turfa antes e depois da interação com a solução de chumbo, demonstrou, de forma conclusiva, a transferência de Pb(II) da fase de solução para a fase sólida. Regeneração da Turfa carregada de Pb(II) foi eficaz com uma solução de HCl, e a turfa regenerada pode ser reutilizada na adsorção (ZEHRA et al, 2015). Outros estudos mostraram que a adsorção de Pb(II) em vários biossorventes foram viáveis e espontâneos (KAMARAJ et al, 2013; RASHID et al, 2010; SAROJ et al, 2014). A remoção de Pb(II) aumenta com o aumento de temperatura. O processo de adsorção segue um mecanismo de pseudo-segunda ordem, com formação de uma monocamada com base na isoterma de Langmuir, que fornece o melhor ajuste para os dados experimentais (LIAO et al, 2010; SALIM & MUNEKAGE, 2009; OKOYE et al, 2010).

A inter-relação entre adsorção e pH em bio-filtros de Turfa no contexto de um mecanismo de permuta foi estudada. Um modelo matemático foi desenvolvido, que inclui especiação, equilíbrio ácido/base e dependência do pH do equilíbrio de adsorção. O modelo prevê aspectos qualitativos das dinâmicas observadas em uma coluna de perfusão

experimental, apoiada a um mecanismo de adsorção por troca catiônica, onde os grupos funcionais, na superfície da Turfa, como ácidos carboxílicos, hidroxilas fenólicas e alcoólicas, funcionam como sítios de adsorção. E espelhado na capacidade tampão da Turfa quando soluções ácidas e alcalinas fluem sobre a superfície. Este é um resultado direto de troca catiônica onde a adsorção de cátions aumenta com o pH. Esta capacidade tampão torna a turfa um meio atraente para sistemas biológicos projetados, que muitas vezes devem operar dentro de bandas estreitas de pH, para otimizar a atividade biológica (FERNANDES et al, 2007; MCNEVIN & BARFPRD, 2001, VAN GEEL et al, 2003).

A capacidade de adsorção e a taxa de adsorção inicial sobre a Turfa da Dinamarca e de Heilongjiang (Nordeste da China) seguem a mesma ordem, em sistemas simples de soluto: $Pb > Cu > Cd$. O uso combinado de medidas de equilíbrio de adsorção e espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) foi utilizado nos sistemas simples e de multissolutos. Em ambos, a quantidade adsorvida de cada metal (normalmente representada por q_t , que representa a quantidade adsorvida num tempo t) e sua taxa inicial de adsorção foi menor em sistemas multissolutos. Estudo de XAS revelou que ambos Pb e Cu foram coordenados na turfa predominantemente em grupos carboxílicos e em grupos hidroxilas, proporcionando uma visão sobre o mecanismo de adsorção competitiva de Pb e Cu na Turfa (FEI et al, 2006).

Várias etapas podem ser determinantes na adsorção de metais por diferentes adsorventes de origem biológica: o transporte de massa de metais em solução através da camada limite em torno das partículas (difusão de filme); a sua penetração através dos poros do adsorvente (difusão intramolecular) e a sua reação com os grupos presentes na matriz sólida do adsorvente (adsorção). Na adsorção de Al(III) por algas foi aplicado o modelo de difusão intrapartícula (LODEIRO et al., 2012). Um número grande de experimentos envolvendo a adsorção de metais de transição obedecem o modelo de cinética de pseudo-segunda ordem, indicando que a etapa determinante na biosorção desses metais é uma adsorção química, envolvendo quelação (FEBRIANTO et al., 2009; DREMICHEVA, 2017).

As isotermas de adsorção descrevem relações entre a concentração de um adsorvato (os metais, por exemplo) e a sua quantidade adsorvida na superfície do adsorvente (a turfa, por exemplo). As isotermas de Langmuir (LANGMUIR, 1916), Freundlich (FREUNDLICH, 1906) e Redlich-Peterson (REDLICH-PETERSON, 1959) são as mais utilizadas para descrever a adsorção de metais por adsorventes de origem biológica. A isoterma de Langmuir é limitada à formação de uma monocamada,

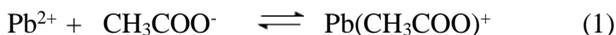
todos os sítios podem acomodar um só átomo ou íon e a habilidade de uma molécula ou de um íon de ser adsorvido em um determinado sítio é independente dos sítios ocupados na vizinhança. Esta isoterma é muito usada na interpretação de dados de adsorção de íons metálicos de soluções aquosas. A isoterma de Freundlich é utilizada para estudos de adsorventes altamente heterogêneos como casca de siri moída, celulose de algodão e folhas de palmeira (WANG, 2014), entre outros. A isoterma de Redlich-Peterson incorpora características das isotermas de Langmuir e Freundlich.

A Turfa herbácea coletada das turfeiras de Gavurgolu, uma das maiores turfeiras turcas, foi utilizada como adsorvente para a remoção de íons de cobre(II) a partir de solução aquosa. Enquanto a quantidade de Cu(II) adsorvido na turfa aumentou com a concentração crescente de íons Cu(II), ela não foi afetada pela temperatura e pelo pH. A remoção percentual foi maior na concentração mais baixa, com uma remoção máxima de íons Cu(II) de 97,04% a 21 °C e pH 5,5 para a concentração inicial de 3×10^{-4} mol.L⁻¹. A capacidade máxima de adsorção da turfa foi de 4,84 mg/g (mg de Cu(II) por grama de turfa) a partir da isoterma de adsorção de Langmuir, que considera os sítios de adsorção equivalentes e a capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio seja independente dos sítios vizinhos, para o intervalo de concentrações de 3×10^{-4} a 6×10^{-4} mol.L⁻¹ a 21 °C e pH 5,5. O tempo de equilíbrio da adsorção de íons Cu(II) foi de 150 min, independente da concentração e da temperatura. A quantidade de Cu(II) adsorvido no tempo de equilíbrio não mudou consideravelmente com a temperatura. E o pH e a isoterma de adsorção seguiram tanto Freundlich quanto Langmuir. O mecanismo de adsorção de íons Cu(II) pela Turfa ocorre através da troca de cátions (especialmente por meio de Ca²⁺ e Mg²⁺) e por complexação de cobre / Turfa. A cinética de adsorção foi consistente com o modelo de pseudo-segunda ordem (ATKINS et al, 2018; GUNDOGAN, 2004).

Aspectos de equilíbrio e cinética da interação de soluções aquosas de Cu(II) com Turfa de Brunei Darussalam foram obtidos. Cerca de 50% de remoção de Cu(II) da solução em condições de laboratório otimizadas ao pH ambiente foram observadas com Turfa crua. Acidificação da Turfa com solução de HNO₃, bem como o tratamento com solução diluída de NaOH, melhoraram a extensão da interação, resultando em uma maior remoção, cerca de 70%, mostrando a complexidade da natureza das interações Cu(II)-Turfa. A investigação da extensão de Cu(II) adsorvido por Turfa tratada e não tratada com HNO₃ como função da concentração de equilíbrio, indica concordância com a isoterma de Langmuir, para concentrações baixas, cumprindo o requisito de uma cobertura de mono-

camada, seguida da remoção de mais Cu(II) da solução, que é equivalente à cobertura de múltiplas camadas, observada para concentrações iniciais maiores do que 200 mg L⁻¹ de Cu(II) (LIM, et al, 2013).

Bulgariu e colaboradores encontraram resultados interessantes da adsorção de Pb(II) não complexado e complexado de soluções aquosas com Turfa. Os experimentos voltados para a adsorção de Pb(II) na Turfa foram realizados a partir de uma solução aquosa tanto na ausência quanto na presença de agentes complexantes comuns (acetato ou citrato). A influência do pH inicial da solução, da concentração de íons metálicos e do tempo de contato na eficiência de adsorção de Pb(II), foi examinada à temperatura ambiente (18 ± 0,5) ° C para cada experiência. Os resultados mostraram que a presença de acetato melhorou a eficiência do processo de adsorção, enquanto a presença de citrato na solução aquosa diminuiu a eficiência da adsorção de Pb(II) na Turfa. Os dados de equilíbrio ajustaram-se bem com o modelo de isoterma de Langmuir, e confirmaram a adsorção de monocamada de espécies de Pb(II) não complexadas e complexadas na Turfa. Os valores das capacidades máximas de adsorção (q_{max}) foram 135,13 mg.g⁻¹ para Pb(II) complexado com acetato, q_{max}=79,36 mg.g⁻¹ para Pb não complexado, e q_{max}= 38,46 mg.g⁻¹ para Pb(II) complexado com citrato. Isso é curioso. Os dados experimentais mostram que a presença de acetato melhora a eficiência de adsorção, enquanto que a presença de citrato na solução aquosa decresce a adsorção de Pb(II) na Turfa. O acetato é monodentado, enquanto o citrato é bi ou tridentado, complexando o chumbo(II) mais fortemente que o acetato. Os autores explicam esse comportamento nas mudanças de especiação do Pb(II), devido aos equilíbrios de complexação (Equação 01 e 02) (SMITH & MARTELL, 2004). As mudanças de especiação são devidas aos Equilíbrios 01 e 02.



Na presença do acetato, o Pb(II) forma um complexo carregado positivamente (Pb(CH₃COO)⁺), com um grau de hidratação menor, quando comparado com Pb(II) não complexado. Esta espécie pode se aproximar bem perto da superfície da Turfa, e interagir através de interações eletrostáticas com os grupos funcionais negativamente carregados. Quando citrato é adicionado à solução aquosa, o Pb(II) forma um complexo aniônico (PbCit⁻). Esta espécie, mesmo localizada bem

próxima das partículas de Turfa, possui uma carga negativa. Conseqüentemente, sua retenção é menos eficiente devida à repulsão eletrostática. Além disso, o tamanho grande dessa espécie bloqueia o acesso de outros complexos de Pb(II) à superfície da Turfa. Assim, na solução aquosa, a eficiência da adsorção do Pb(II) é menor do que na presença de acetato. Mas ela é maior do que na presença de citrato. A cinética da adsorção de Pb(II) na Turfa, tanto na ausência quanto na presença de agentes complexantes, indicou um mecanismo de pseudo-segunda ordem. A análise dos espectros de IV mostrou que os grupos carboxílicos e hidroxilas tiveram um papel importante no processo de ligação das espécies de Pb(II) na Turfa. (BULGARIU et al, 2012).

2.4 SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

As Substâncias Húmicas (SH), junto com a lignina e celulose, são os principais componentes das Turfas, sendo que a porcentagem de SH é variável, uma vez que ela é subproduto da decomposição da matéria orgânica. A composição Turfa é de 80 a 90% de água, 1 a 3% de nitrogênio e 1,5 a 3% de cinzas (FRANCHI et al, 2003).

As SH são produtos naturais que se desenvolvem durante a decomposição de matéria orgânica em húmus. E constituem a fração mais estável de substâncias orgânicas no meio ambiente (SIMPSON et al, 2002; WOLLINA, 2009). Elas formam uma fração marrom escuro da Turfa, com um peso molecular elevado, responsável pela capacidade de retenção de água e biomoléculas. (TRCKOVA et al., 2005). O país que utiliza mais amplamente a Turfa para fins terapêuticos, é a Alemanha, onde o consumo anual de Turfa está em torno de 0,4 milhões de m³ (~ 64 000 t) (LÜTTIG, 1984).

O papel desempenhado pelos ácidos húmicos nos processos de mobilização e transporte de metais foi confirmado por muitos autores a várias décadas (MANSKAYA et al., 1958; SCHNITZER & SKINNER, 1965; DROZDOVA, 1967; MANSKAYA & DROZDOVA, 1968; JUO & BARBER, 1969; BAKER, 1973; RASHID & LEONARD, 1973; SENESI, 1992; PLAZA, 2006).

KHAN, 1968; RASHID, 1971 & KRAJNC et al, 1994, apontam a presença de grupos quelantes na estrutura dos ácidos húmicos e dos ácidos fúlvicos, como fenóis, polifenóis, carboxílicos e quinonas. Eles argumentam que os metais formam complexos com esses grupos funcionais. A caracterização estrutural das substâncias húmicas tem sido estudada por diversos pesquisadores. Na extração alcalina das SH obtém-se a humina que é insolúvel e, a parte solúvel é composta pelo ácido

húmico e fúlvico. O ácido húmico é insolúvel em meio ácido, e o fúlvico continua solúvel (Figura 5) (KONOVA, 1966; SCHNITZER, 1978; SCHULTEN & SCHNITZER, 1993; GIOVANELA, 2003) e uma estrutura hipotética foi proposta por SCHULTEN & SCHNITZER (Figura 6). A quantidade de cada grupo funcional do ácido fúlvico recolhido do Rio Itapanhau (litoral sul de São Paulo) e suas interações com o íon cobre(II) foram determinadas. O ácido fúlvico utilizado foi extraído da água recolhida do Rio Itapanhau, próximo à cidade de Cubatão. Os resultados indicaram a presença grande de grupos carboxílicos e fenólicos (VAZ et al, 2006).

Figura 5 . Solubilidade das Substâncias Húmicas

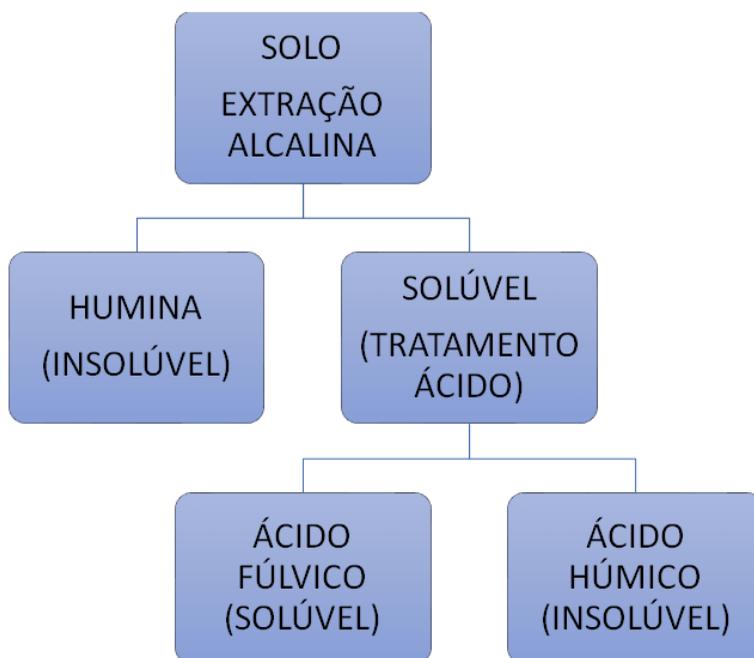
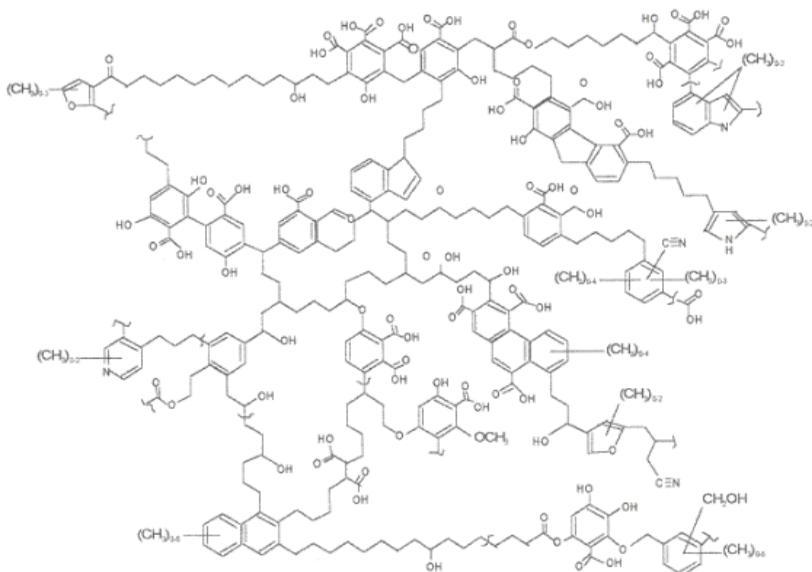


Figura 6. Estrutura bidimensional proposta para os ácidos húmicos



Fonte: SCHULTEN & SCHNITZER, 1993.

Uma estrutura supramolecular para os ácidos húmicos foi proposta por Alessandro Piccolo. Nessa estrutura, os ácidos húmicos são agregados de moléculas bem menores, que se formam através de associações supramoleculares. No lugar de ligações covalentes, essas estruturas são estabilizadas por ligações fracas como interações de van der Waals e ligações de hidrogênio, sendo responsáveis pelo elevado tamanho molecular aparente das substâncias húmicas (PICCOLO, 2002).

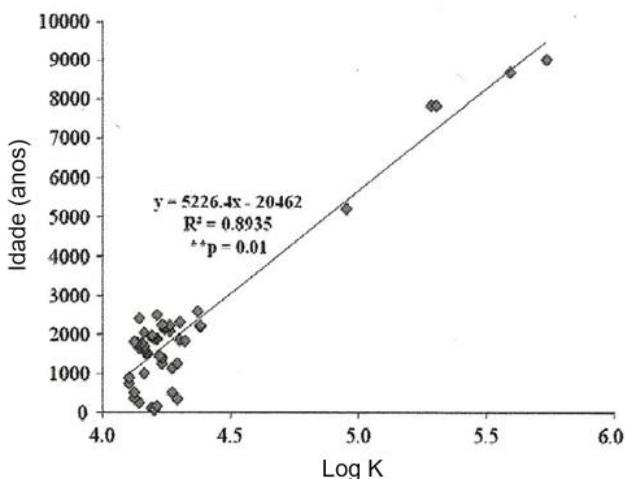
Recente estudo das interações do íon Cu(II) com ácidos húmicos isolados de quatro solos de Turfa, em diferentes fases de humificação, revelou que a capacidade de complexação foi maior em pH 7 do que em pH 5. Ela também aumentou significativamente com o aumento da quantidade dos grupos carboxílicos e fenólicos (maior razão O/H). Os sistemas AH-Cu(II) foram estudados usando espectroscopia de fluorescência (por complexação química) e espectrometria de absorção atômica com medições de carbono (BOGUTA et al, 2016). A maioria dos estudos prévios dos sistemas metais-AH foi modelo simples na razão 1:1 grupos funcionais:íons metálicos (STEVENSON, 1994; TIPPING, 2002).

DUDARE & KLAVINS determinaram as constantes de equilíbrio dos complexos de cobre(II) com ácidos húmicos isolados de duas fontes

de Turfa, por análise elementar e funcional do AH isolado, e análise de eletrodo seletivo para Cu(II). É interessante notar a correlação linear entre a idade da Turfa e o logaritmo da constante de equilíbrio de complexação do íon Cu(II) (Figura 7). Turfas mais antigas apresentam AH com um teor maior de grupos funcionais oxigenados, ou maior quantidade de ácido fúlvico (KALMYKOVA et al., 2008)

Os valores das constantes de equilíbrio estão dentro do intervalo de valores para substâncias húmicas, isoladas de outras fontes (solo, carvão, água, e Turfa) (DUDARE & KLAVINS, 2013).

Figura 7. Correlações entre a idade da Turfa nos pântanos estudados e as constantes de estabilidade complexante dos íons de cobre(II) dos ácidos húmicos isolados das Turfas estudadas



Fonte: adaptado de DUDARE & KLAVINS, 2013.

Na caracterização dos sítios de coordenação de um ácido fúlvico marinho para os íons Al(III) e Be(II), espectroscopia de fluorescência foi utilizada para a análise das interações com os dois íons metálicos. Dois sítios de ligação foram detectados, provavelmente dos tipos ácido salicílico e catecol. Os valores das constantes condicionais de estabilidade do ácido fúlvico marinho e os dois íons foram: para o Be(II), em pH 6, $\log K = 5.32(8)$, e para o Al(III), em pH = 4, $\log K = 5.1(2)$ (DA SILVA et al., 1996).

No estudo de remoção de alumínio por cascas de Eucalipto camaldulensi, um aumento do pH e da quantidade de cascas resultou em

um aumento da eficiência da remoção. A isoterma de Langmuir foi o modelo que melhor representou os dados experimentais, confirmando uma adsorção de monocamada (RAJMORA et al., 2014).

2.5 TOXICIDADE DO ÍON Al(III)

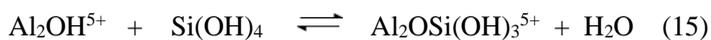
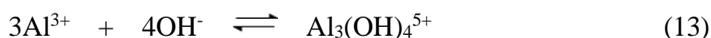
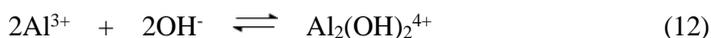
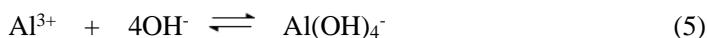
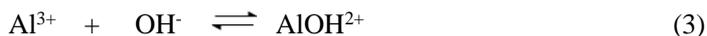
A toxicidade do alumínio(III) é fruto da sua solubilidade. No solo, a solubilidade do íon Al(III) é afetada principalmente pelo pH, tipo de argila e teor de matéria orgânica do solo. Em solos ácidos, a quantidade de alumínio solúvel, que é o alumínio trocável, é bem maior do que em solos neutros (SILVA, 1997). A solubilidade do íon Al(III), por sua vez, está relacionada com sua hidrólise (BAES et al., 1976), de forma que ele, complexado com a matéria orgânica do solo, fica menos disponível para as plantas. Os solos orgânicos (solos com elevado teor de matéria orgânica), comparados aos solos minerais (solos com baixo teor de matéria orgânica) apresentam valores críticos de pH mais baixo. Isso ocorre em parte devido à formação de complexos com a matéria orgânica.

Valor crítico de pH é definido como o maior valor de pH do solo no qual a calagem (adição de carbonato de cálcio e de magnésio) aumenta o crescimento da planta. A recomendação segundo um estudo recente é que a calagem do solo seja feita se o pH do solo estiver abaixo do valor crítico (EVAN & KAMPRATH, 1970; BAQUY et al., 2018).

A origem do alumínio está nos minerais primários da formação do solo como os aluminossilicatos (Tabela 2). Em condições alcalinas, os produtos finais dos aluminossilicatos são íons silicatos (H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$) e o íon aluminato ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$). Em condições neutras, ou fracamente ácidas, os produtos são compostos coloidais de Al, $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ e vários polissilícicos. Em condições fortemente ácidas é produzido íon Al^{3+} . Outros produtos do intemperismo são: ácido ortossilícico, H_4SiO_4 , ácido metasilícico, H_2SiO_3 e ácidos aluminossilícico, por exemplo $\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (AMONETTE, et. al., 2003; FURRER et al., 1992; GENSEMER & PLAYLE, 1999).

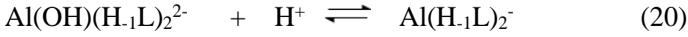
Na solução do solo, o alumínio não existe como o íon Al^{3+} livre. Ele se apresenta complexado. E o grau de complexação depende da força iônica, do pH, e da concentração e estabilidade dos complexos que se formam. A complexação com ânions minerais ou orgânicos reduz a toxidez do alumínio que está mais relacionada com a atividade do íon Al^{3+} e de espécies hidróxidas de alumínio. Os Equilíbrios 3-16 ilustram possíveis reações do alumínio(III) na solução do solo. E exemplos de complexos formados com ácidos orgânicos (cítrico, tartárico, glucônico) produzidos pelas plantas na rizosfera e ácido húmico e fúlvico aparecem

nos Equilíbrios 17-35 (MALAVOLTA, 2006; MOTEKAITIS & MARTELL, 1984; MARTELL & HANCOCK, 1996).

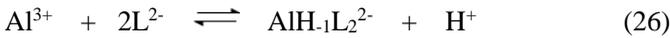
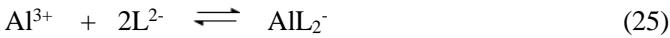
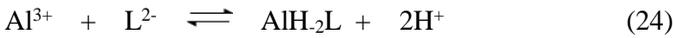


CITRATO





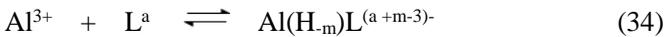
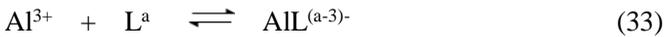
TARTARATO



GLUCONATO



ÁCIDO HÚMICO E FÚLVICO



A solubilidade do alumínio em solos ácidos é influenciada pela variedade de minerais no solo: gibsitita, caulinita e alofano proto-imogolítico, entre outros. As reações de dissolução destes minerais contribuem para o aparecimento de alumínio livre no solo. E as reações da gibsitita, alofano proto-imogolítico e caulinita estão representadas pelas Equações 36-38 (SPOSITO, 2016).



Se a precipitação da gibsitita é impedida pelos ligantes húmicos ou pela Turfa adicionada ao solo, tornando o íon alumínio(III) não disponível para a hidrólise, pode-se controlar a solubilidade do alumínio e, portanto, o potencial tóxico que ele apresenta no solo para as plantas.

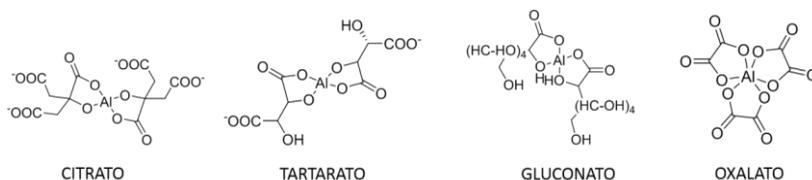
Recentemente, foi mostrado na literatura um estudo da avaliação de turfa, ácidos húmicos e humina com uréia dispensada na quitosana. Os resultados demonstraram o potencial em utilizar a Turfa, ácidos húmicos e humina para controlar a liberação de uréia de fertilizantes utilizados na agricultura (ARAÚJO, et al., 2017).

Os logaritmos das constantes de formação dos complexos formados entre o íon Alumínio(III) e os ânions orgânicos: citrato, gluconato e tartarato aparecem na Tabela 3 e as estruturas de alguns destes complexos aparecem na Figura 8. (MARTELL et al., 1996; PAULETTO, 2005; MALAVOLTA, 2006).

Tabela 3: Logaritmos das constantes de formação dos complexos dos ânions orgânicos: citrato, gluconato e tartarato, com o íon Al(III) ($\mu= 0,10$ M, $T=25,0$ °C).

ÂNIONS ORGÂNICOS	QUOCIENTE	LOG Q
	$[AIL] / [Al^{3+}][L^{3-}]$	7,98
	$[AlHL^+] / [AIL][H^+]$	2,94
	$[AlH_1L^-][H^+] / [AIL]$	3,31
CITRATO	$[Al(H_1L)_2^-] / [Al(OH)(H_1L)_2^{2-}][H^+]$	6,23
	$[Al_3(OH)_4L_3^{4-}][4H^+] / [Al^{3+}]^3[L^{3-}]^3$	14,43
	$[Al_3(OH)_4(H_1L)_3^{7-}][7H^+] / [Al^{3+}]^3[L^{3-}]^3$	-10,91
	$[AIL^{2+}] / [Al^{3+}][L^-]$	1,98
GLUCONATO	$[AIL^{2+}] / [AlH_1L^+][H^+]$	2,87
	$[AlH_1L^+] / [AlH_3L^-][H^+]^2$	9,29
	$[AlH_1L][H^+] / [Al^{3+}][L^{2-}]$	1,18
	$[AlH_2L][H^+]^2 / [Al^{3+}][L^{2-}]$	7,65
	$[AIL_2^-] / [Al^{3+}][L^{2-}]^2$	3,72
TARTARATO	$[AlH_1L_2^{2-}] / [AlH_3L_2^{4-}][H^+]^2$	12,67
	$[AlH_4L_3^{7-}][H^+]^4 / [Al^{3+}][L^{2-}]^3$	-15,92
	$[AlH_5L_3^{8-}] / [AlH_6L_3^{9-}][H^+]$	12,7

Figura 8. Estruturas de complexos alumino-orgânicos



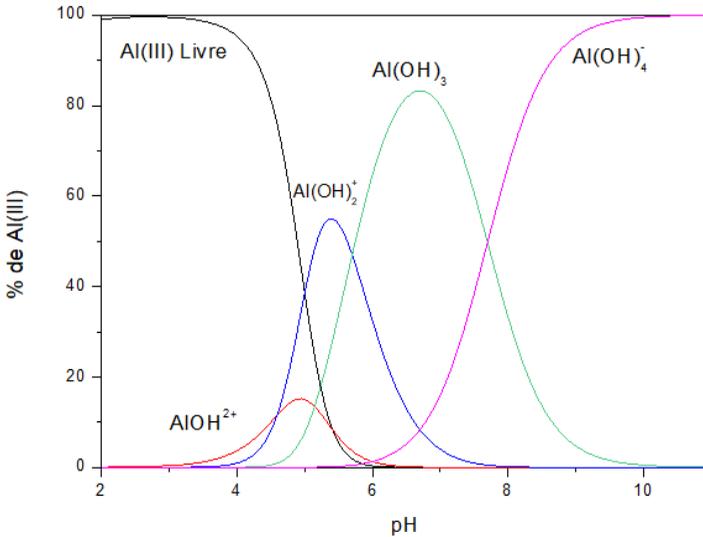
Fonte: adaptado de MALAVOLTA, 2006.

É sugerida que a precipitação do Al, anteriormente solubilizado a partir de minérios de solo por ácidos orgânicos (em particular ácido cítrico), participe da formação de minerais secundários durante os processos de podzolização. Entre os ácidos orgânicos geralmente liberados pelas raízes das plantas na rizosfera, os complexos formados pelo ácido cítrico e o Al^{3+} são caracterizados pelas constantes de formação mais elevadas para o Al ($\log K_f = 7.88$, MARTELL & SMITH, 1989; TERZANO et al., 2017).

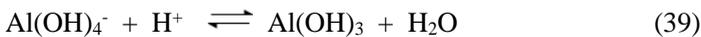
Os agentes complexantes importantes para o alumínio são: o fluoreto, o silício, o fosfato e compostos orgânicos, ajudando a diminuir a toxicidade. Mas, no caso da biota aquática, o consumo de nutrientes essenciais é um problema (por exemplo, Si e P). O fósforo torna-se indisponível para o transporte enzimático, quando complexado com Al, em particular, a pH neutro. O alumínio provavelmente reduz a atividade da fosfatase ácida intracelular. O metabolismo do ATP também é afetado pela complexação do alumínio, porque o P não é disponível nessa forma (BAGNOUD-VELÁSQUEZ et al., 2014).

A presença de Al diminuiu a absorção de fosfato pelas plantas, levando a um bloqueio total de fluxo a pH 4,00 e 4,50. Este bloqueio provavelmente não é apenas devido às interações entre fosfatos e Al, mas também é devido a mudanças estruturais: a interação de Al (espécies hidrolíticas e / ou poliméricas) a pH 4,00 e 4,50 com as cadeias poligalacturônicas na planta pode levar a um colapso da estrutura porosa (GESSA, et al., 2005). As espécies da hidrólise do íon Al(III) para uma solução diluída aparecem na Figura 9. Elas foram calculadas a partir das constantes de hidrólise do íon Al(III) (BAES, 1976), com a ajuda do programa SPECIES (SPECIES, 2018).

Figura 9. Distribuição das espécies de hidrólise do íon Al(III) para uma solução diluída supersaturada, onde as espécies AlOH^{2+} , Al(OH)_2^+ e Al(OH)_3 são as espécies mono, di e tri hidróxidas do Al(III), e Al(OH)_4^- é o íon aluminato

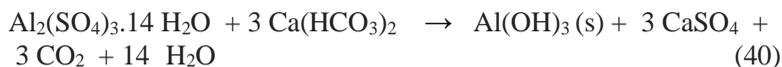


O íon Al(III) aqui predomina em valores de pH menores do que 4,8 em solução aquosa diluída. Em valores de pH maiores, essa espécie cede lugar para a espécie monohidróxida, AlOH^{2+} , e dihidróxida, Al(OH)_2^+ , que atinge um máximo em pH 5,3. Essa espécie cede lugar para a espécie insolúvel, Al(OH)_3 . Em valores de pH alcalinos mais elevados, o precipitado de hidróxido de alumínio se solubiliza, formando o íon aluminato, Al(OH)_4^- . Esses resultados são reportados na literatura como uma necessidade para entender o comportamento do alumínio no ambiente. Embora o íon aluminato seja altamente solúvel, o hidróxido de alumínio tem baixa solubilidade em água (0,0001 g / 100 ml a 20 ° C) e precipita da solução. Com a adição de prótons, o pH diminui e o íon aluminato negativamente carregado é convertido para o hidróxido de alumínio neutro, Equação 39 (SCANCAR & MILACIC, 2006; BRAUTIGAN et al. , 2012) .



O perigo de contaminação do solo pelas formas biodisponíveis de alumínio por causa da lama de alúmen, um subproduto do tratamento da água de abastecimento público e do tratamento de águas residuais

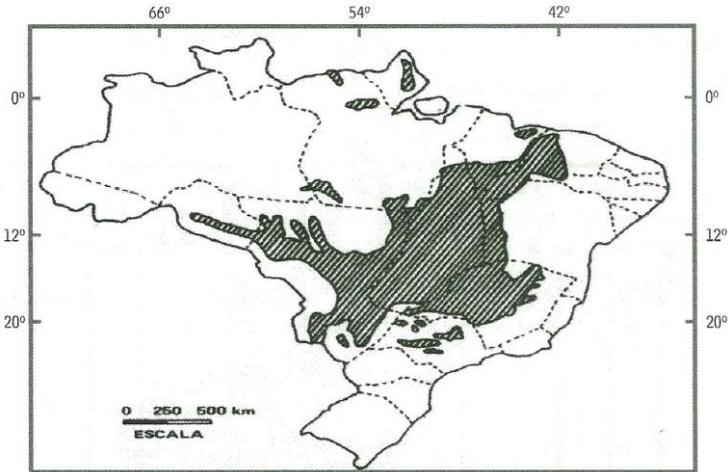
usando coagulantes a base de alumínio, como uma forma de contaminação do solo por alumínio, foi estudado. Nesse estudo foi utilizado lodo de pós-coagulação coletado em uma estação de tratamento de água (onde um sal de alumínio foi usado como coagulante), lodo de esgoto fermentado em um efluente municipal de outra estação de tratamento (que não se aplicou coagulante à base de alumínio), e o solo da estação de tratamento de água. Bem como misturas de lodo e solo. Os resultados mostraram que o lodo de pós-coagulação usado como fertilizante é uma fonte secundária de alumínio biodisponível. Especialmente quando coagulantes de alumínio são usados durante o tratamento de água e de águas residuais (KLUCZKA et al., 2017). Como exemplo, a Equação 40 descreve o processo de formação de alumínio amorfo, $\text{Al}(\text{OH})_3$ após adição de alúmen a água turva onde reage com o bicarbonato de cálcio (IPPOLITO et al., 2011).



A redução do crescimento das raízes de plantas sensíveis tem sido considerada o principal efeito tóxico do alumínio. A opção que tem sido mais promissora para contornar este problema, é a exploração do potencial genético das plantas, uma vez que espécies cultivares diferem quanto à tolerância ao excesso de íons Al^{3+} . E estas respostas diferem nos mecanismos envolvidos na desintoxicação pelo íon Al^{3+} (MIMMO et al, 2013; FERREIRA et al., 2006).

O cerrado brasileiro constituído de terras ácidas é uma das últimas fronteiras da agricultura brasileira. As terras ácidas, entretanto, não estão limitadas ao cerrado. A Figura 10 dá uma ideia dos solos ácidos no Brasil. Ocupando 2,5 milhões de quilômetros quadrados (MALAVOLTA, 2006; IBGE, 2018).

Figura 10. Área dominada pela acidez de Alumínio(III) no solo.



Fonte: adaptado de MALAVOLTA, 2006; IBGE, 2018.

No Brasil, muitos fazendeiros migraram para o Cerrado, que hoje somente 30% da área cultivável é ocupada. O regime de chuvas (final de setembro até abril/maio) é bastante regular, e o cultivo de soja é estabelecido no início da primavera para ser seguido pela safra de milho (CATTELAN & DALL'AGNOL, 2018). A fixação do alumínio pode ampliar a área cultivável, favorecendo o crescimento da agricultura no Cerrado.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Medir e caracterizar as interações do íon $Al(III)$ com a Turfa TDF de Arroio Silva, SC.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- 1- Identificar por infravermelho os grupos funcionais presentes na Turfa TDF e suas interações com o íon $Al(III)$.
- 2- Medir a capacidade de adsorção máxima de $Al(III)$ pela isoterma que melhor explica os dados experimentais. Em soluções ácidas de $Al(III)$.
- 3- Caracterizar a superfície da Turfa TDF por microscopia eletrônica de varredura (SEM) na ausência e na presença de íons $Al(III)$.
- 4- Determinar o Ponto de Carga Zero da Turfa TDF.
- 5- Caracterizar o mecanismo de adsorção do íon $Al(III)$ pela Turfa TDF.
- 6- Determinar as constantes dos equilíbrios identificados por titulação potenciométrica envolvendo a complexação do íon $Al(III)$.
- 7- Calcular a distribuição das interações do íon $Al(III)$ com a Turfa TDF.
- 8- Montar o diagrama de Stern-Volmer em pH 1,8 e interpretar os resultados com a ajuda do gráfico de distribuição das interações do íon $Al(III)$ com a Turfa TDF.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Os reagentes utilizados foram todos PA de elevado grau de pureza.

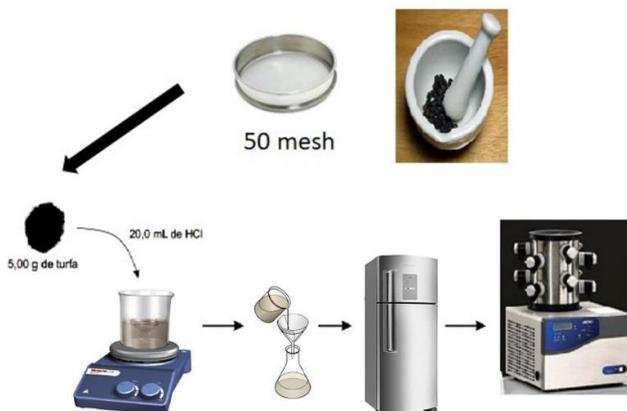
Quadro 1. Reagentes e marcas.

Reagente	Marca
KOH	J.T. Backer
HCl (37%)	Merck
$AlCl_3 \cdot 6 H_2O$	VETEC
$Al_2SO_4 \cdot 18 H_2O$	VETEC
$FeCl_3 \cdot 6 H_2O$	Labsynth
Eriocromo Cianina R	Sigma Aldrich
KCl	Carlo Erba
EDTA	Reagen
Turfa	Florestal S.A

4.2 LAVAGEM DA TURFA

A Turfa TDF de Arroio Silva foi macerada a 50 mesh de granulometria. Uma amostra de 5,0 g é colocada em um béquer com 20 mL de HCl 1mol/L (para a remoção de metais) e agitada por meia hora. Em seguida, foi filtrada e colocada no liofilizador, para secar. Como é mostrada na figura abaixo.

Figura 11. Esquema experimental da lavagem da Turfa (feita pela autora).



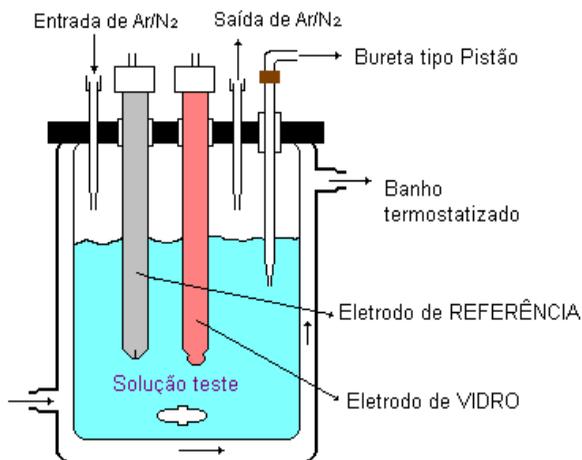
4.3 ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

Os espectros de Infravermelho foram obtidos com um espectrômetro FTIR Nicolet 730 SX-FT na faixa espectral de 4000-400 cm^{-1} . As amostras da Turfa foram preparadas com KBr (grau espectroscópico) e as misturas prensadas para análise.

4.4 TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA

As titulações potenciométricas foram realizadas em um titulador automático Titrino Plus 350 (Metrohm), equipado com um eletrodo combinado de vidro e referência Ag/AgCl. As soluções experimentais foram preparadas com 0,5 g da Turfa moída e tratada, 20 mL de HCl 0,100 mol/L, 20,0 mL de água bidestilada e 3 mL da solução de Al(III) 10^{-2} mol/L. A força iônica foi mantida 0,10 mol/L⁻¹ (KCl), porque as constantes de equilíbrio variam com a força iônica. A suspensão foi titulada com KOH livre de CO₂ até pH 11,0 e com HCl 0,100 mol/L até pH 2,5 em uma célula termostatizada a 25,0 °C. A atmosfera inerte foi mantida com argônio, numa pressão ligeiramente acima da pressão atmosférica.

Figura 12. Célula termostatizada a 25 °C (MARTELL, 1992).



Os dados experimentais foram tratados com o programa BEST7, que tem como arquivo de entrada: concentração do titulante ácido ou base, uma atribuição inicial para o número de mmols dos grupos presentes, volumes da base ou do ácido adicionados e os correspondentes valores de pH medidos durante a titulação (MARTELL, 1992; SIERRA, 2001).

A solução padrão de Al(III) foi padronizada com EDTA por titulação reversa com Fe(III) e ácido salicílico como indicador (SCHWARZENBACH & FLASCHKA, 1969).

4.5 ESTUDOS CINÉTICOS

Estudos cinéticos preliminares foram realizados para determinar o tempo necessário para atingir o equilíbrio. Os experimentos mostraram que adsorção de Al(III) alcançou o equilíbrio em menos de 60 minutos.

Modelos cinéticos baseados na quantidade do material adsorvido como uma função do tempo tem sido proposto em outros trabalhos (KUMAR, & SIVANESAN, 2006; ARECO et al., 2013; BARTCZAK, et al., 2015; ZEHRA et al., 2015; LAUS, 2011; FEBRIANTO et al., 2009; TASAR, et al., 2014; RUSU et al., 2014). Neste estudo, para determinar a velocidade e o mecanismo do processo de adsorção, o modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Langergreen (LANGERGREEN et al., 1898) e o de pseudo-segunda ordem de HO & MCKAY (HO et al., 1998) foi utilizado. A quantidade de Al(III) adsorvido no tempo t foi determinado pela supressão da fluorescência (excitação em 380 nm e emissão em 780 nm), mantendo agitação da solução experimental na célula de fluorescência. O instrumento utilizado foi em um Cary Elipse Fluorescence Spectrophotometer da Agilent Technologies.

Pesou-se 0,12 g/L de Turfa. Cada solução experimental foi preparada com 100 mL da solução de Turfa, 100 μ L de KCl 1,0 mol/L e o pH foi ajustado para o valor de 4,0 com a adição de 650 μ L de HCl 0,10 mol/L. A corrida cinética começou com a adição de 60 μ L da solução de Al(III) 273,4 mg/L e o tempo começou a ser contado.

4.6 ANÁLISE DE ISOTERMAS

Na determinação da concentração de Al(III) livre para a obtenção das isotermas foi utilizado um método colorimétrico com o indicador Eriocromo Cianina R, e o espectrômetro UV-Vis Varian Cary 50 Bio. Soluções diluídas de Al(III) e tamponadas a pH 6,0 produzem um complexo rosa que exibe uma absorção máxima em 535 nm

(GREENBERG, A. E., et al, 2005). Pesou-se 0,1g de Turfa para cada uma das soluções experimentais, às quais foram adicionadas 50 mL de soluções com quantidades crescentes de Al(III): 5,43 mg; 10,94 mg; 27,34 mg; 54,68 mg; 109,36 mg e 136,70 mg.

4.7 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) foram obtidas em um instrumento no Microscópio Eletrônico de Varredura com analisador por Espectroscopia de Raio X por Energia Dispersiva- SEM- EDS da marca Phenan, modelo Pro-X. As Turfas foram colocadas em porta-amostras do equipamento e fixadas com cola carbono. As análises foram feitas no modo de ponto com 15kV de energia.

4.8 ANÁLISE DE PONTO DE CARGA ZERO

O ponto de Carga Zero foi determinado usando 5 frascos Erlenmeyers com 1g de Turfa TDF e adicionando alíquotas de 10,0; 7,5; 5,0; 2,5 e 1,25 mL de HCl 0,10 mol/L. Outros 5 frascos contendo 1g de Turfa TDF com mesmos volumes utilizados anteriormente, porém de NaOH 0,10 mol/L. Em seguida, adicionou-se 5 mL de KCl 0,10 mol/L e água destilada para completar o volume de 100 mL, incluindo uma amostra com somente KCl 0,10 mL e água. Estas amostras foram agitadas por um período de uma hora, e o pH de cada uma foi medido (pH₁). Em seguida, à cada amostra foram adicionadas 5 mL de KCl 1,0 mol/L e novamente agitada por um período de uma hora e o pH de todas foi novamente medido (pH₂). O pH das amostras foram medidas em um pH metro Titrino Plus 350 (Metrohm), equipado com um eletrodo combinado Ag/AgCl da Metrohm (SEPÚLVEDA-CUEVAS, et al., 2008).

4.9 ANÁLISE DE FLUORESCÊNCIA

Os espectros de fluorescência foram obtidos em um instrumento Multileitora Spectramax Paradigm. Uma suspensão aquosa de 0,0040 g de Turfa TDF em 100mL foi preparada para realizar os experimentos de fluorescência. Em 8 frascos, contendo cada um 10mL da suspensão de Turfa, foram adicionados alíquotas da solução de Al(III) 10⁻² mol/L de: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 e 15 µL. As suspensões foram agitadas durante 1h para atingir o equilíbrio. E os espectros foram obtidos. O comprimento de onda de excitação foi de 380 nm. E o de emissão foi de 780 nm.

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE DO ESPECTRO DE FT-IV DA TURFA NATURAL E INTERAÇÕES COM O ÍON Al(III)

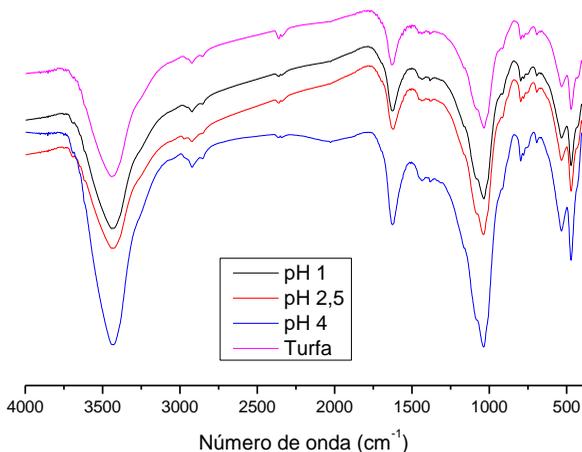
Os espectros de IV da Turfa natural e da Turfa com Al(III) aparecem na Figura 13. A análise do espectro da Turfa confirma a presença dos grupos funcionais característicos. Os grupos hidroxilas são identificados pela banda larga na faixa $3650-3200\text{ cm}^{-1}$, atribuída a vibrações de estiramento de ligações O-H de vários grupos funcionais, enquanto as vibrações de alongamento C-O se manifestam pela banda em 1034 cm^{-1} . As carbonilas aparecem em 1628 cm^{-1} devido as vibrações de alongamento das ligações C=O. E o sinal em 1385 cm^{-1} está associado ao estiramento vibracional dos grupos C-OH na estrutura da Turfa (STAROSZCZYK et al., 2014). A presença de uma estrutura alifática expressiva é confirmada pelas bandas de absorção atribuídas às vibrações de alongamento da ligação C-H, na faixa de $2980-2840\text{ cm}^{-1}$. As bandas das estruturas aromáticas podem se sobrepor com aquelas atribuídas às de outros grupos. Em geral, o espectro TF-IV confirma a diversidade dos grupos funcionais das estruturas das Turfas. A análise detalhada da Turfa é consistente com os dados de León-Torres (LEÓN-TORRES et al., 2012). A presença de uma banda forte em 1086 cm^{-1} , mascarada pela de 1034 cm^{-1} , é devida ao estiramento Si-O (PASTERNAK et al., 2008; ROMÃO et al, 2007; TIAN, et al., 2010). A presença de uma variedade de grupos funcionais na superfície da Turfa, torna-a, por este fato, um material adsorvente atraente.

Análise dos espectros TF-IV da Turfa antes e depois da adsorção (Figura 13) confirma o importante papel desempenhado por grupos funcionais na superfície da Turfa, no processo de adsorção de íons metálicos. Com base nos espectros obtidos, conclui-se que, após a adsorção de Al(III) na Turfa TDF, a intensidade das bandas relevantes foi reduzida. Isto é particularmente visível no caso dos alongamentos vibracionais dos grupos O-H na faixa de $3650-3200\text{ cm}^{-1}$ e o estiramento vibracional do grupo C=O em 1628 cm^{-1} . Após o processo de adsorção, menor intensidade também ocorre no sinal em 1413 cm^{-1} , associado às vibrações de estiramento dos grupos C-OH na estrutura da Turfa. Os resultados mostram que o íon Al(III) se coordena aos grupos que contém oxigênio, ao mesmo tempo que desprotonam esses grupos, causando a separação do íon hidrogênio.

Deslocamentos das bandas características dos grupos funcionais quando coordenados ao íon metálico são observados, especialmente para

o sinal atribuído aos grupos O-H. O número de onda máximo para este pico, no espectro da turfa, é cerca de 3441 cm^{-1} e, após adsorção de Al(III), é deslocado para 3431 cm^{-1} em pH 1 e 2,5, e 3433 cm^{-1} em pH 4,0. Observações semelhantes estão relacionadas ao sinal atribuído às ligações C-O. Antes da adsorção a banda tem um máximo em 1034 cm^{-1} , e após a adsorção a banda aparece em 1038 nos valores de pH 2,5 e 4,0. Observação similar foi relatada por (POPPI et al., 1992; RAFATULLAH, et al.; 2009; REDDY et al., 2010; BLÁZQUEZ et al., 2011).

Figura 13. Espectro de IV da Turfa Natural e a Turfa com Al(III) em pH 1,0; 2,5 e 4,0. Em rosa é mostrado a Turfa natural, em preto a Turfa com Al em pH 1,0, em vermelho a Turfa com Al em pH 2,5 e em azul é mostrado a Turfa com Al em pH 4,0.



5.2 CINÉTICA

No modelo cinético de pseudo-primeira ordem de Langergreen, a velocidade da reação é diretamente proporcional à diferença entre as quantidades do adsorbato no equilíbrio e no tempo t na fase sólida. O modelo de pseudo-primeira ordem de Langergreen pode ser expresso pela Equação 41, onde q_e e q_t (mg/g) são as quantidades (concentração) dos íons metálicos adsorvidos no equilíbrio e no tempo t (min)

respectivamente, e k_1 (min^{-1}) é a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem da equação.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (41)$$

Integrando a equação para as condições de $q = 0$ no tempo $t = 0$ e q_t no tempo t , obtém-se uma equação linear, a Equação 42.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (42)$$

No modelo cinético de pseudo-segunda ordem de Ho, a velocidade do processo de adsorção é proporcional ao quadrado da diferença da quantidade adsorvida no equilíbrio e no tempo t . Este modelo é representado pela Equação 43 (HO & MCKAY, 1999), onde k_2 ($\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$) é a constante de pseudo-segunda ordem, e q_e e q_t são as quantidades (mg/g) dos íons adsorvidos no equilíbrio e no tempo t (min).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (43)$$

Integrando a Equação 43 para as condições de $q = 0$ no tempo $t = 0$ e q_t no tempo t , obtém-se uma equação linear (Equação 44).

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (44)$$

A velocidade inicial de adsorção h ($\text{mg}/(\text{g}\cdot\text{min})$) é definida pela Equação 45 que se segue:

$$h = k_2 q_e^2 \quad (45)$$

Os valores de k_2 e q_e são obtidos da inclinação e do intercepto, respectivamente, do gráfico t/q_t versus t (Tabela 4).

Figura 14. Gráfico cinético do modelo de pseudo-segunda ordem para a adsorção de Al(III).

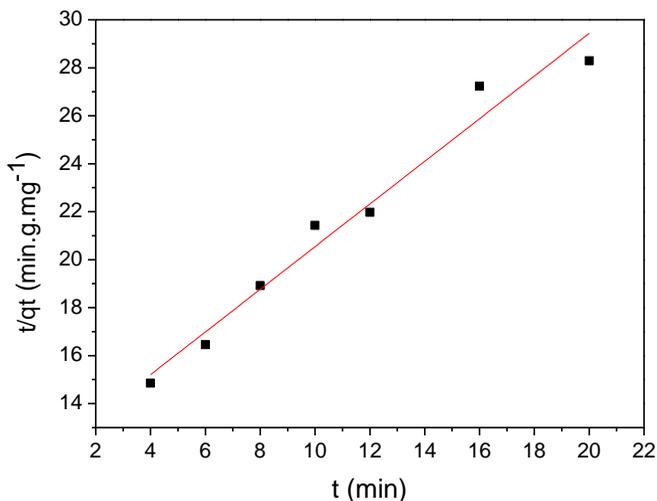


Tabela 4. Parâmetros obtidos dos modelos cinéticos para a adsorção de Al(III) na Turfa (condições experimentais)

Modelo	Parâmetro	Valor
Pseudo-primeira ordem	q_e (mg/g)	0,077(0,005)
	$k_1 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	4,1 (0,1)
	R^2	0,913
Pseudo-segunda ordem	q_e (mg/g)	1,2 (0,1)
	$k_2 \times 10^{-2}$ (min ⁻¹)	6,8 (0,2)
	R^2	0,965

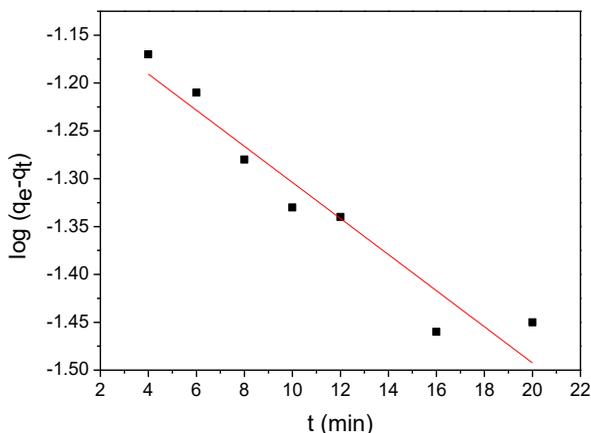
O modelo de pseudo primeira ordem de Langergreen pode ser expresso pela Equação 41, p. 61 (LANGERGREEN, 1898).

Nessa equação q_e e q_t (mg/g) são as quantidades do íon metálico adsorvidas no equilíbrio e no tempo t (min) respectivamente, e k_1 (1/min) é a constante de velocidade de pseudo primeira ordem.

Após a integração da equação para as condições de $q = 0$ no tempo $t = 0$ e q_t no tempo igual a t , a Equação 41 pode ser reescrita numa forma linear (Equação 42, p. 59).

Os valores de k_1 e q_e são obtidos da inclinação e do intercepto, respectivamente, do gráfico t/q_t versus t . (Figura 15 e Tabela 4).

Figura 15. Gráfico cinético do modelo de pseudo-primeira ordem para a adsorção de Al(III).



O coeficiente de correlação calculado para o modelo cinético de pseudo-segunda ordem (0,965) está mais perto da unidade do que o calculado para o modelo de pseudo-primeira ordem (0,913). Com um coeficiente de correlação mais elevado, o modelo de pseudo-segunda ordem mostra também um bom acordo entre os valores de q_e experimentais e calculados, indicando que na adsorção de Al(III) na Turfa a etapa determinante na biosorção do alumínio(III) é uma adsorção química, envolvendo quelação (DREMICHEVA, 2017), seguindo o modelo de Langmuir que é limitado à formação de uma monocamada de íons metálicos (CHEN et al, 2018).

5.3 EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO

Pesou-se 0,1g de Turfa para cada um dos pontos da curva (Figura 16), aos quais foram adicionados soluções de 50 mL de Alumínio(III) com quantidades crescentes de Al(III): 5,43 mg; 10,94 mg; 27,34 mg; 54,68 mg; 109,36 mg; 136,70 mg.

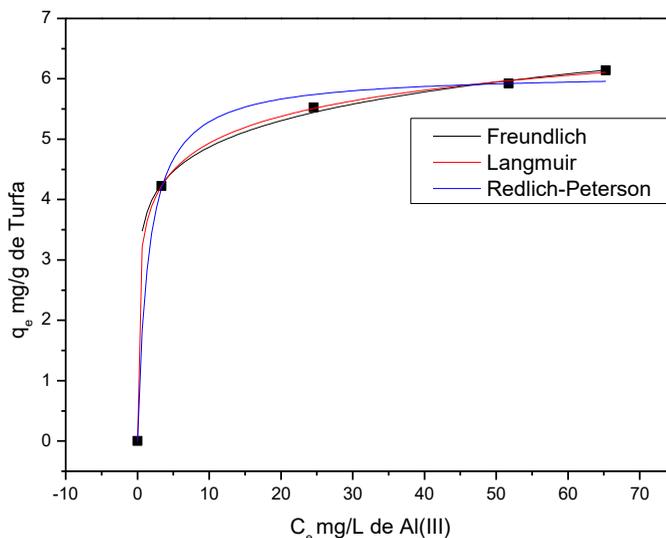
Os equilíbrios do íon Al(III) e a Turfa TDF foram medidos por modelos de isotermas. O modelo de isoterma que melhor representou os dados experimentais foi o de uma monocamada de adsorção, a isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1917, 1918), Figura 16. Uma suposição básica da teoria de Langmuir é que a adsorção ocorre em locais homogêneos específicos dentro do adsorvente. Supõe-se então que uma vez que um íon metálico ocupe um local, não pode haver mais adsorção nesse local. Para determinar as isotermas de adsorção, foi necessário encontrar a concentração de equilíbrio (q_e) de íons metálicos adsorvidos na Turfa natural. A concentração de equilíbrio (q_e) foi determinada usando a Equação 46:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (46)$$

Onde C_0 e C_t são as concentrações do íon Al(III) na solução antes e depois da adsorção (mg / L), V é o volume da solução (L), e m é a massa de Turfa (g).

A concentração C_t do íon Al(III) depois da adsorção, após um tempo t , foi determinada pelo método colorimétrico do eriocromo cianina R. Nesse método, soluções diluídas de Al(III) produzem um complexo vermelho em pH 6,0 que exibe uma absorção máxima em 535 nm (GREENBERG, A. E. et al,2005).

Figura 16. Isotermas da adsorção de Al(III) pela Turfa em pH 4,0.



As isotermas de adsorção descrevem relações entre a concentração de um adsorvato e a sua quantidade adsorvida na superfície do adsorvente a uma temperatura constante. Freundlich em 1906 (FREUNDLICH, 1906) encontrou que a concentração de soluto em uma solução no equilíbrio, C_e , era aumentada a potência $1/n$. A quantidade de soluto adsorvida q_e , e a relação $C_e^{1/n}$, foram constantes, a uma dada temperatura ($q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$). A isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH, et al., 1959) contém três parâmetros e incorpora características da isoterma de Langmuir e da isoterma de Freundlich. Ela tem uma dependência linear com a concentração no numerador, e uma função exponencial no denominador ($q_e = AC_e/(1 + BC_e^g)$). Ela possui três constantes, A, B e g, sendo $0 < g < 1$ (HO, et al., 2006).

As isotermas de Langmuir para a adsorção de Al(III) em valores de pH 1,0; 2,5 e 4,0 foram obtidas (Figura 17) e os parâmetros medidos estão na Tabela 5.

Figura 17. Isotermas de Langmuir do sistema Turfa:Al (III) em pH 1; 2,5 e 4.

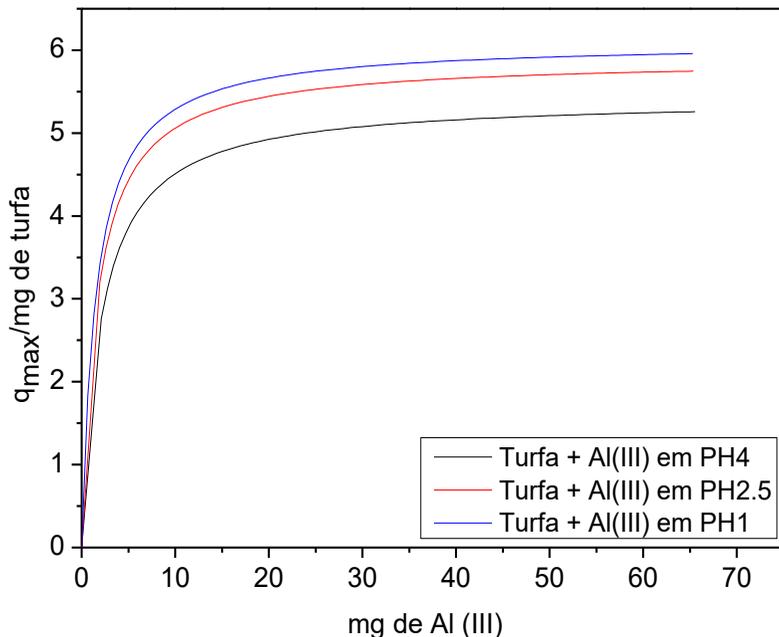


Tabela 5. Valores da quantidade máxima de Al(III) adsorvida e a constante de equilíbrio de adsorção, a 25 °C e força iônica = 0,1 (0,1 mol/L KCl).

pH	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	σ^*
1,0	5,42 (0,05)	0,495 (0,05)	0,907
2,5	5,89 (0,03)	0,607 (0,04)	0,996
4,0	6,09 (0,03)	0,653 (0,04)	0,955

σ^* = desvio padrão

A quantidade adsorvida corresponde ao número de centros ativos na superfície do adsorvente (turfa). A equação da isoterma de Langmuir tem a seguinte forma:

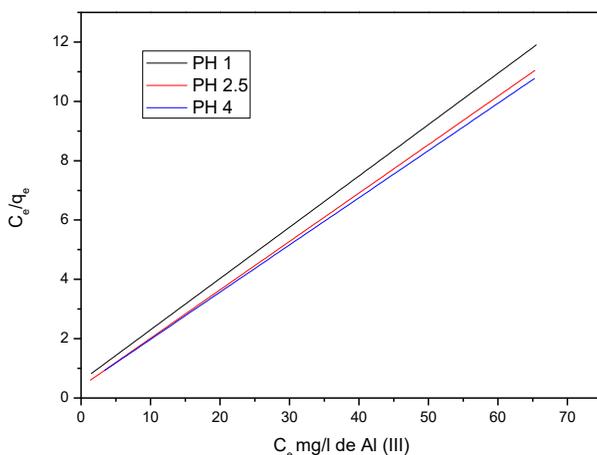
$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{(1 + K_L \cdot C_e)} \quad (47)$$

E a Equação 47 pode ser rearranjada para a forma linear (Equação 48),

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{1}{q_m} C_e \quad (48)$$

Onde q_m é a quantidade máxima de íons alumínio(III) adsorvida por grama de Turfa (mg/g), e K_L (L/mg) é a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir. Esses valores são estimados a partir do intercepto da curva linear de C_e/q_e versus C_e (Figura 18 e Tabela 5), onde C_e é a concentração do íon metálico na solução no equilíbrio.

Figura 18. Forma linear da Isoterma de Langmuir da adsorção de Al(III) na Turfa em pH 1,0; 2,5 e 4,0.



O valor de pH que ocorreu a melhor capacidade de adsorção foi 4,0, onde $q_m = 6,09$ mg/g (mg de Al(III) por grama de Turfa). Isso pode ser devido estar próximo do ponto de carga zero (pH = 4,1), não havendo portanto repulsão eletrostática com o Al^{+3} . Entretanto, convém lembrar que a complexação de íons metálicos com grupos quelantes aumenta com um aumento de pH, porque diminui a competição com o próton (um aumento de pH, diminui a concentração prótons). A capacidade de adsorção de Al(III) pode ser comparado com a adsorção de Pb(II) e de Ni(II) (BARTCZAK et al, 2015). O Pb(II) é um metal pesado tóxico e o Ni(II) um metal de transição comum. Não existe na literatura estudos de equilíbrio para o íon Al(III) com Turfas.

A Tabela 6 mostra os valores de q_m para os íons Al(III), Pb(II) e Ni(II). Os valores de q_m publicados para o Pb(II) são das Turfas de Brunei (Indonésia) e da Polônia, calculados para valores de pH 4,0; 5,0; e 5,0; respectivamente.

Tabela 6. Valores da quantidade máxima de Al(III), Ni(II) e Pb(II) adsorvidos por Turfas, pH e origem da Turfa, a 25 °C.

Íon Metálico	pH	q_m (mg/g)	q_m (mmol/g)	Origem da Turfa	Referência
Al(III)	4,0	6,09	0,225	Arroio Silva (SC)	Este trabalho
	5,0	14,0	0,238	Brasil	Lattuada et al.,2014.
Ni(II)	5,0	11,42	0,194	Irlanda	Liu et al., 2009.
	5,0	61,3	1,04	Polônia	Bartczak, et al.,2015.
	4,0	14,97	0,0722	Brunei	Zehra, et al., 2015. Balasubramanian et al.,2009.
Pb(II)	5,0	79,68	0,384	Indonésia	Bartczak, et al.,2015.
	5,0	82,31	0,397	Polônia	al.,2015.

Uma melhor comparação entre a capacidade de adsorção das Turfas, já que os metais são diferentes, é realizá-la com q_m expresso em mols dos metais adsorvidos. Para o Al(III), em pH 4, $q_m = 6,09 \text{ mg/g} = 0,225 \text{ mmol/g}$, e para o Pb(II) adsorvido pela Turfa de Brunei, $q_m = 14,97 \text{ mg/g} = 0,0722 \text{ mmol/g}$. A adsorção do Al(III) pela Turfa de Arroio Silva é 3,12 mais forte do que para o Pb(II). Isso pode ser devido aos grupos oxigenados presentes na Turfa, que interagem mais fortemente com um metal trivalente, como o Al(III). Observa-se que os valores de q_m para o íon Pb(II) da Turfa da Polônia e da Indonésia são próximos, com um valor médio de 0,390 mmol/g. Esse valor é 5,40 vezes o valor da Turfa de Brunei, indicando que elas devam ser mais ricas em grupos quelantes para este íon metálico.

Os valores de q_m publicados para o Ni(II) são de Turfas do Brasil, Irlanda e Polônia. Eles foram calculados para valores de pH 5,0. Observa-se que os valores diferem bastante para esse íon metálico. A Turfa da Polônia se destaca na adsorção do íon Ni(II), sendo 4,37 mais eficiente do que a Turfa do Brasil e 5,36 mais eficiente do que a Turfa da Irlanda.

A isoterma de Langmuir suporta uma cobertura de monocamada, e a área superficial específica pode ser determinada de acordo com a Equação (49) (NADEEM et al., 2008; BHATTACHARYYA et al., 2004; KESKIKAN et al., 2003; HO et al., 2002)

$$S = \frac{q_{max} \cdot N \cdot A}{M} \quad (49)$$

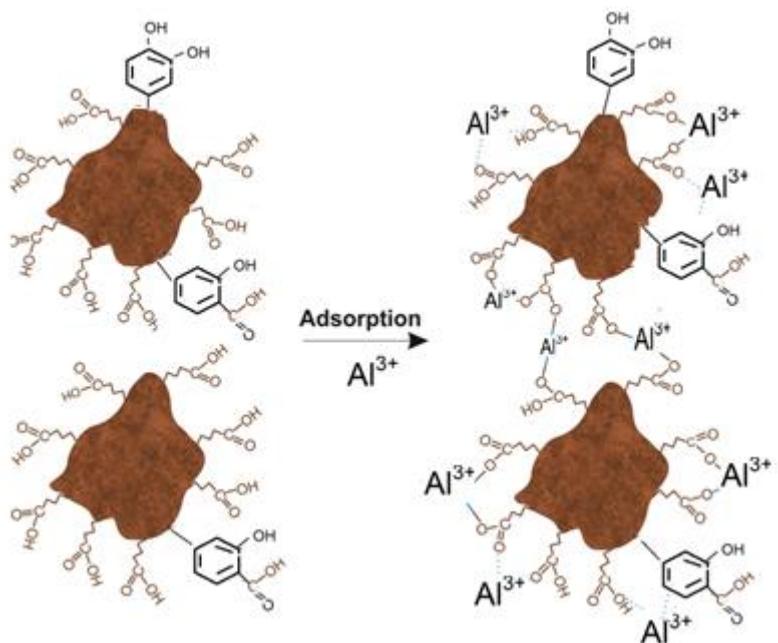
Onde S é a área superficial específica (m^2/g), q_{max} é a capacidade de adsorção do metal por grama de Turfa, N é o número de Avogadro, A é a área transversal do íon metálico em m^2 , e M é a massa atômica do metal. A área da secção do íon Al^{3+} , com base no raio de 57 pm, foi calculada sendo $1,02 \times 10^4 \text{ pm}^2$. A superfície específica da Turfa na adsorção do íon Al^{3+} foi calculada sendo $1,38 \text{ m}^2/g$. O valor de $2,42 \text{ m}^2/g$ foi encontrado para Turfa de Brunei, na adsorção do íon Pb^{+2} . (ZEHRA, et al., 2015)

5.4 MECANISMO DE ADSORÇÃO

O mecanismo sugerido (Figura 19) é baseado na troca iônica e coordenação do íon $Al(III)$ envolvendo os grupos funcionais oxigenados, liberando os íons hidrogênios associados a esses grupos, quando protonados, e os íons Na^+ , K^+ e Mg^{2+} , quando presentes. (BARTZAK et al., 2015; HOSSAIN et al., 2014).

O conhecimento do mecanismo de interação entre o cobre(II) e Turfa no processo de absorção e dessorção relatado por IZQUIERDO et al., 2012; foi útil para o entendimento da capacidade de adsorção de $Cu(II)$ pela Turfa proveniente de Torreblanca (Castela, Espanha), e pode permitir a ativação e regeneração desse bio-adsorvente e sua reutilização em ciclos consecutivos de adsorção (IZQUIERDO et al., 2012).

Figura 19. Estrutura de Adsorção do íon Al(III)

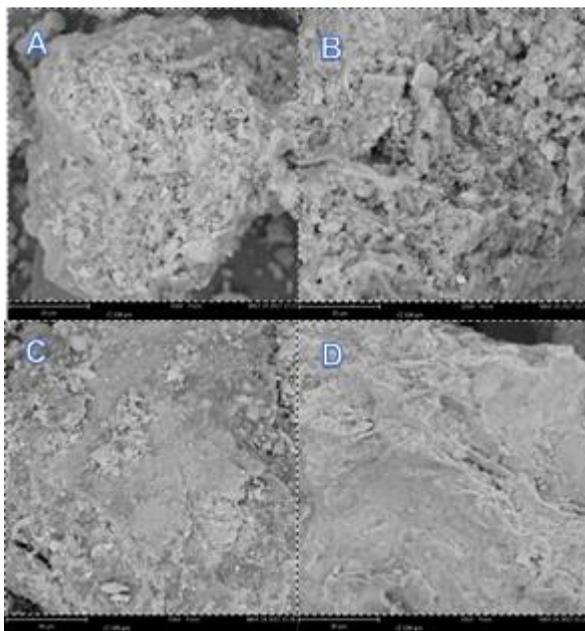


Fonte: estrutura adaptada pela autora de BARTCZAK et al, 2015.

5.5 ANÁLISE DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) da Turfa na ausência (a) e na presença de Al(III) em valores de pH 1,0; 2,5 e 4,0 (b,c,d, respectivamente) aparecem na Figura abaixo. A natureza heterogênea da Turfa com superfície áspera e poros irregulares é claramente evidente na imagem SEM. Elas indicam uma elevada área superficial (WANG et al., 2017). Inspeccionando as imagens antes e após tratamento com íons Al(III), nota-se que a superfície ficou parcialmente preenchida. A Turfa fica com um aspecto mais amorfo, indicando uma diminuição da sua porosidade com a adsorção do íon Al(III).

Figura 20. Espectro de Microscopia de Varredura (SEM). É mostrado na letra A a Turfa TDF, na letra B a Turfa TDF com Al(III) em pH=1, na letra C a Turfa TDF com Al(III) em pH = 2,5 e na letra D a Turfa TDF com Al(III) em pH = 4,0.



5.6 DETERMINAÇÃO DO PONTO DE CARGA ZERO

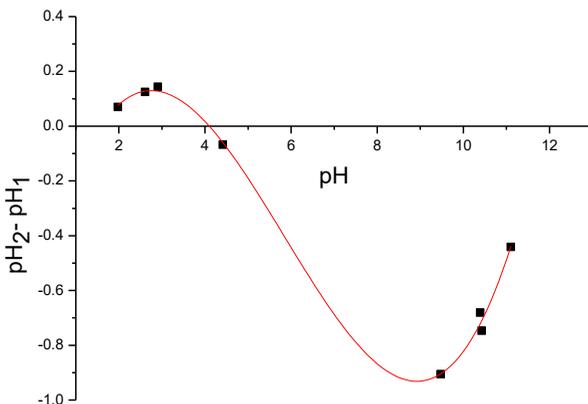
O Ponto de Carga Zero ou pH do Ponto de Carga Zero é definido como o pH em que a superfície do sólido possui carga neutra. O seu conhecimento permite prever a ionização de grupos funcionais e suas interações com espécies de metal em solução (SPOSITO, 2008; FREITAS, et al., 2015; SILVA, 2012). Vários são os métodos de determinação do Ponto de Carga Zero. O método de adição de sal permite com sucesso a determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) de substratos orgânicos naturais (BAKATULA et al., 2018).

Quando um material sólido entrar em contato com uma solução líquida com pH abaixo do Ponto de Carga Zero (PCZ), a superfície é carregada positivamente. E um grande número de ânions é adsorvido para balancear as cargas positivas. Assim os adsorventes são mais eficazes para a remoção, por exemplo de materiais aniônicos (RIBEIRO, et al., 2011).

Os substratos naturais e orgânicos apresentam grupos funcionais com grupo carboxílico, sulfídrico, hidroxila e amino, entre outros, que por suas ionizações são responsáveis pelas cargas negativas e positivas na superfície. Portanto, a grandeza da carga superficial depende da abundância e dos tipos de grupos funcionais presentes nos adsorbentes naturais (MUKHERJEE et al., 2011). Se o pH de um solo estiver acima de seu PCZ, a superfície do solo terá uma carga líquida negativa. E exibirá predominantemente uma capacidade de trocar cátions (APPEL et al., 2003).

O PCZ da Turfa determinado é 4,1 (Figura 21). Este trabalho mostra que as interações do íon Al(III) com a Turfa são bem mais fortes do que simples interações eletrostáticas. Por isso o íon Al(III) é adsorvido pela Turfa em valores de pH menores do que o PCZ. O íon Al(III) é adsorvido por uma adsorção química, ele forma ligações covalentes coordenadas com os grupos quelantes presentes na Turfa.

Figura 21. Ponto de Carga Zero

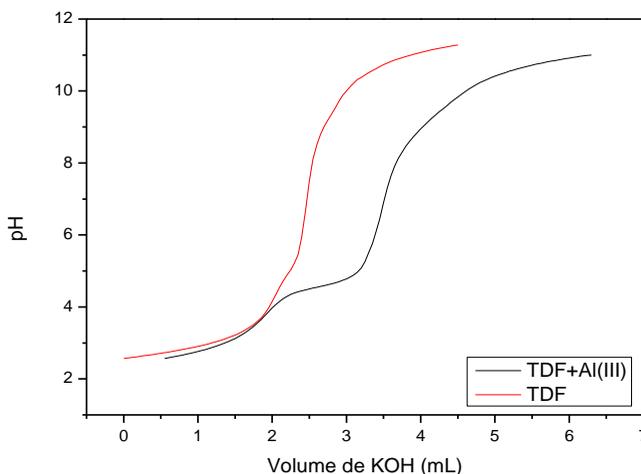


5.7 DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES TERMODINÂMICAS.

O uso da titulação potenciométrica na determinação das constantes dos equilíbrios ácidos e básicos e de complexação de metais com ligantes naturais tem demonstrado a utilidade deste método na identificação e caracterização das interações com íons metálicos (ALMEIDA et al., 2016; COSTA, 2015; FERREIRA, 2018; FERNANDES, 2007; SIERRA et al., 2004; SIERRA et al., 2001). O modelo que melhor se ajustou foi com os grupos funcionais: carboxílico, fenol, catecol, ftálico e salicílico.

A Figura 22 mostra as curvas de titulação potenciométrica da Turfa TDF na presença e ausência de Al(III). Três regiões tamponadas são praticamente identificadas na curva da Turfa TDF (vermelha). Duas em valores de pH ácidos. E uma em valores de pH básicos, com uma inflexão no volume de 1,80 mL de KOH, correspondendo à neutralização do excesso de ácido adicionado e dos grupos mais ácidos dos grupos ftálico e salicílico. A outra região tamponada, ainda na região ácida, com uma inflexão no volume de KOH em 2,33 mL corresponde ao outro grupo carboxílico do grupo ftálico (um gasto de 0,53 mL de KOH). Em meio alcalino, a região tamponada não é bem definida, havendo um gasto inicialmente de 0,55 mL de KOH correspondendo aos grupos básicos como fenol e catecol. O volume adicional de base corresponde à titulação do solvente (água). Na curva de titulação da Turfa na presença do íon Al(III), aparecem três regiões tamponadas. Uma em valores de pH ácido com um volume de base até 1,8 mL. Outra no intervalo de volume de base de 1,8 a 3,3 mL, correspondendo a um gasto de 1,5 mL de KOH. E a terceira em meio alcalino.

Figura 22. Curva de Titulação.



Os cálculos das constantes dos equilíbrios detectados foram realizados com a ajuda do programa BEST7, que calcula as constantes de protonação dos grupos presentes na Turfa TDF, bem como a quantidade de cada um em mmols por grama (MARTELL & MOTOKAITIS, 1992). Seus valores aparecem na Tabela 7. O arquivo de entrada do programa consiste em: a) o volume inicial da solução; b) os valores aproximados

dos pKas dos grupos existentes; c) a concentração da base ou do ácido (titulante); d) as quantidades de mmols aproximados de cada grupo; e nos sistemas com o íon metálico é necessário também conhecer a concentração do íon metálico. O programa utiliza o método dos mínimos quadrados para minimizar as diferenças entre os valores de pH calculados e os experimentais, obtidos na titulação, mantendo fixos os valores das constantes de equilíbrio conhecidas, e variando os valores das constantes que se deseja determinar, minimizando o erro. A quantidade em mmols de cada grupo, quando não forem conhecidos, são também determinados pelo ajuste da curva. As titulações foram realizadas em quadruplicatas. E fez-se a média dos valores obtidos (MARTELL & MOTÉKAITIS, 1982).

Tabela 7: Valores dos pKas médios dos grupos presentes na Turfa Decomposta Fina (TDF) e a quantidade de cada um em mmol/g; $\mu = 0,1 \text{ M (KCl)}$, $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Grupos	pKa (AH)*	pKa (TDF)	mmol/g
Fenol	9,66	9,54	0,0266 (0,0036)
Carboxílico	6,35	6,15	0,0494 (0,0020)
Catecol	7,97	7,96	
	13,30	13,30	0,0286 (0,0018)
Ftálico	2,76	2,80	
	4,71	4,68	0,0532 (0,0047)
Salicílico	3,29	3,28	
	13,40	13,40	0,0439 (0,0018)

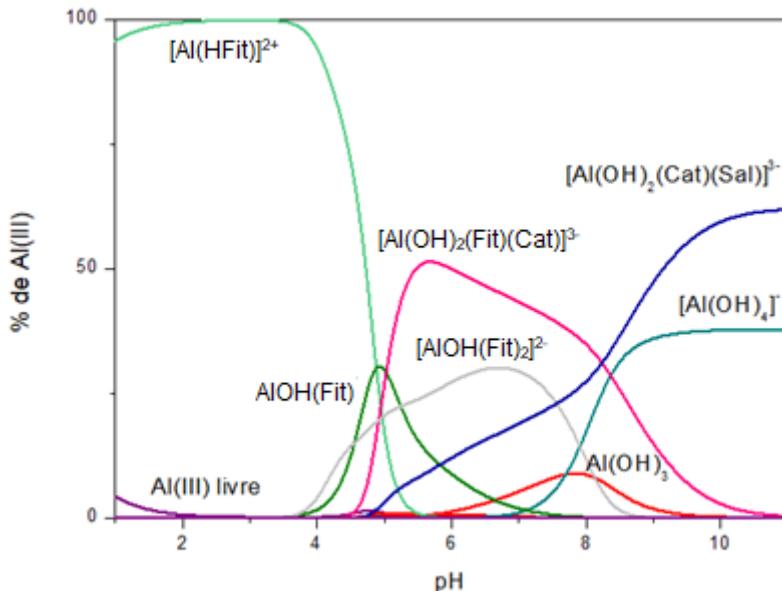
*Costa et al, 2008.

As constantes de equilíbrio das interações do íon Al(III) com os grupos funcionais quelantes presentes na Turfa TDF e detectadas por potenciometria aparecem na Tabela 8. Estas constantes permitiram o cálculo das quantidades das espécies presentes neste sistema em função do pH (Figura 23).

Tabela 8. Constantes de equilíbrio das interações da Turfa TDF a 25°C .

Quociente	Log K
$[\text{Al}(\text{HFit})^{2-}]/[\text{Al}^{3+}][\text{Fit}^{2-}][\text{H}^{+}]$	13,18
$[\text{Al}(\text{OH})(\text{Fit})][\text{H}^{+}]/[\text{Al}^{3+}][\text{Fit}^{2-}]$	3,42
$[\text{Al}(\text{OH})(2\text{Fit})^{2-}]/[\text{Al}^{3+}][\text{Fit}^{2-}]^2$	10,19
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{Cat}^{2-})(\text{Fit}^{2-})][\text{H}^{+}]^2/[\text{Al}^{3+}][\text{Cat}^{2-}][\text{Fit}^{2-}]$	14,78
$[\text{Al}(\text{OH})_2(\text{cat})(\text{Sal})^{3-}][\text{H}^{+}]^2/[\text{Al}^{3+}][\text{Cat}^{2-}][\text{Sal}^{2-}]$	20,00

Figura 23. Distribuição das interações do íon Al(III) com a Turfa TDF. Cat=catecol, Fit=ftálico, Sal=salicílico.



Em valores de pH até pH = 4,4 o íon Al(III) está preferencialmente coordenado com o grupo ftálico. Em valores de pH maiores várias interações ocorrem: uma monohidróxida com o grupo ftálico, Al(OH)(Fit); uma dihidróxida com um ftálico e um catecol; que predomina em valores de pH 4,5 até 8,2, [Al(OH)₂(Fit)(Cat)]³⁻; uma monohidróxida biftálica, Al(OH)(Fit)₂. E uma dihidróxida com um catecol e um salicílico, [Al(OH)₂(Cat)(Sal)]²⁻, que compete com o íon aluminato, Al(OH)₄⁻.

5.8 FLUORESCÊNCIA

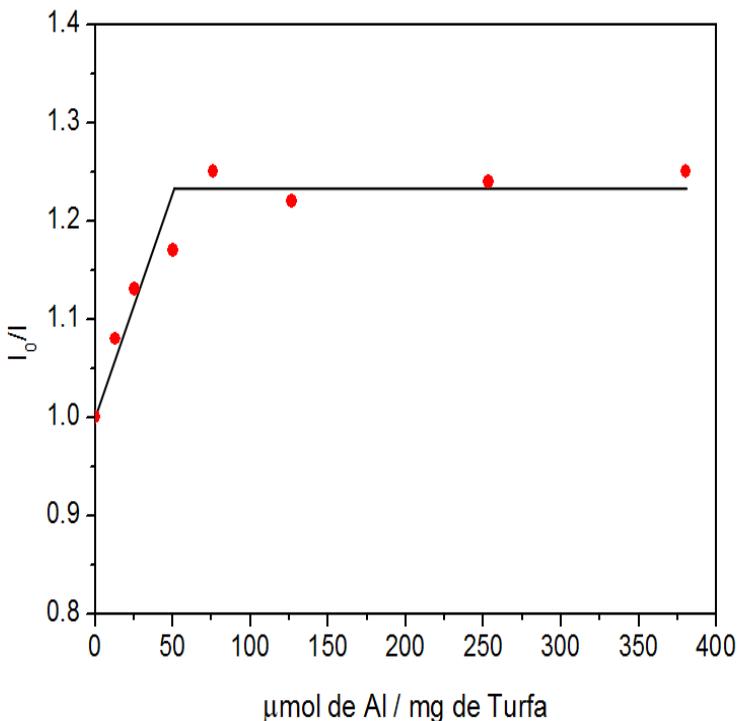
O processo dinâmico no qual o mecanismo de supressão ocorre devido principalmente ao contato com o supressor, é governado pela equação linear de Stern-Volmer. Este é o caso da adsorção do íon Al(III) pela Turfa TDF, sendo o íon alumínio o supressor (LAKOWICZ, 2006, GEETHANJALI et al., 2015).

Os espectros de fluorescência foram obtidos de uma suspensão aquosa de turfa (0,0040 g de Turfa TDF em 100 mL). Em 8 frascos, contendo cada um 10 mL da suspensão de Turfa, foram adicionados

alíquotas da solução de Al(III) 10^{-2} mol/L de: 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 5,0; 8,0; 10,0 e 15 μ L.

A Figura 24 mostra o gráfico de Stern-Volmer para a titulação de supressão da fluorescência da Turfa TDF em 380/780 nm, em pH 1,8. A intensidade de fluorescência decresce com o aumento de íons Al(III) adicionado à solução até a adição de 48,1 μ mol de Al(III) por g de Turfa. Novas adições não afetam a intensidade de fluorescência. Esta quantidade (correspondendo a 91% de 0,0532 mmol) é próxima da quantidade do grupo ftálico coordenado com o íon Al(III) em pH 1,8, determinada por titulação potenciométrica (96 %). O íon Al(III) coordena com esse grupo e a continuada adição do íon metálico satura 91% na proporção 1:1 metal: grupo, permanecendo um excesso de metal livre. Novas adições do íon metálico parecem não afetar a fluorescência (STERN & VOLMER, 1919).

Figura 24: Gráfico de Stern-Volmer do sistema Al(III)-Turfa em pH 1,8.



6 CONCLUSÃO

A Turfa TDF de Arroio Silva possui um grande potencial para a remoção de Al(III) de soluções aquosas. Titulação potenciométrica, ponto de carga zero e supressão de fluorescência suportam um mecanismo de troca iônica do Al(III) em solução. As capacidades máximas de adsorção em pH 1,0; 2,5 e 4,0 foram 5,42; 5,89 e 6,09 mg por grama de Turfa.

Estudos cinéticos mostraram que com um coeficiente de correlação mais elevado, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que melhor representou os dados experimentais, indicando que na adsorção de Al(III) na Turfa a etapa determinante na biosorção do alumínio(III) é uma adsorção química, envolvendo quelação.

Em pH neutro a principal interação ocorre com os grupos ftálico, catecol, salicílico e duas hidroxilas formadas pela dissociação da água coordenada ao centro metálico.

A caracterização dos equilíbrios de adsorção do íon Al^{3+} e o mecanismo envolvido pode ajudar no uso de Turfas na correção do solo para segurar o Al solúvel, não permitindo que seja assimilado pelas plantas.

O Ponto de Carga Zero da Turfa foi determinado como sendo o valor de 4,1. Acima desse valor de pH, a Turfa apresentando a sua superfície carregada negativamente, exibirá predominantemente uma capacidade de trocar cátions com o solo.

Além disso, as Turfas poderão ser utilizadas no processo de filtração para a captura do íon Al(III) presente nas águas de abastecimento público. O acúmulo de Al(III) nas células do cérebro está relacionado com o mal de Alzheimer. E a remoção do Al residual nas águas através do uso de Turfas na filtração, poderá ajudar a prevenir a população de adquirir essa doença.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, V. R.; SZPOGANICZ, B.; CHOU, L.; BAERT, K.; HUBI, A.; BONEVILLE, S.; Equilibrium and Out of Equilibrium Investigation of Proton Exchange and Cu(II) and Zn(II) Complexation on Fungal Mycelium (*Trametes Hirsuta*). **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 27, 2016, p.15-29.

AMONETTE, J. E.; RUSSEL, C. K.; COPOSINO, K. A.; ROBISON, N. L.; HO, J. T.; Toxicity of Al to *Desulfovibrio desulfuricans*. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 69, 2003, p.4057-4066.

APPEL, C.; MA, L.Q.; RHUE, R. D.; KENNELLEY, E.; Point of Zero Charge Determination in Soils and Minerals via Traditional Methods and Detection of Electroacoustic Mobility. **Geoderma**, v. 113, 2003, p.77-93.

ARAÚJO, B. R.; ROMÃO, L.P.C.; DOUMER, M. E.; MANGRICH, A. S.; Evaluation of the interactions between Chitosan and humics in media for the controlled release of nitrogen fertilizer. **Journal of Environmental Management**, v.190, 2017, p.122-131.

ARECO, M. M.; SALEH-MEDINA, L.; TRINELLI, M.A.; MARCO-BROWN, J. L.; DOS SANTOS AFONSO, M.; Adsorption of Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) by dead *Avena Fatua* biomass and the effect of these Metals on their Growth. **Colloids Surf. B.**, v. 110, 2013, p.305-3122.

ATKINS, P.; DE PAULA, J.; **Físico-Química**. 10^a ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2018. p.526-534.

BAES, C. F.; MESMER, R. E.; **The Hydrolysis of Cations**. 1 ed. New York: John Wiley & Sons, 1976. p.489.

BAGNOUD-VELÁSQUEZ, M.; BRANDENBERGER, M.; VOGEL, F.; LUDWIG, C.; Continuous Catalytic Hydrothermal Gasification of Algal Biomass and Case Study on Toxicity of Aluminum as a Step Toward Effluents Recycling. **Catalysis Today**, v.223, 2014, p.35-43.

BAIRD, C.; **Química Ambiental**. 2^a ed. Porto Alegre, RS: Bookman, 2007. p.552-562.

BAKATULA, E. N.; RICHARD, D.; NECULITA, C. M.; ZAGURY, G. J.; Determination of Point of Zero Charge of Natural Organic Materials. **Environmental Science and Pollution Research**, v.25, 2018, p.7823-7833.

BAKER, W.E.; The role of Humic Acids from Tasmanian Podzolic Soils in mineral degradation and metal mobilization. **Geochim. Cosmochim. ACTA**, v.37, 1973, p.269-281.

BALASUBRAMANIAN, M.; PERUMAL, S.V., VIJAYARAGHAVAN, K.; Critical pH and exchangeable Al of four acidic soils derived from different parent materials for maize crops. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.48, 2009, p. 2093-2099.

BAQUY, R.; LI, J.; MEHMOOD, K.; SHI, R.; XU, R.; Equilibrium isotherm studies for the multicomponent adsorption of lead, zinc and cadmium onto Indonesian peat. **Journal of Soils and Sediments**, v.18, 2018, p. 1490-1499.

BARTCZAK, P.; NORMAN, M.; KLAPISZEWSKI, L.; KARWANSKA, N.; KAWALEC, M.; BACZYNSKA, M.; WYSOKOWSKI, M.; ZDARTA, J.; CIESIELCZYK, F.; JESIONOWSKI, T.; Removal of Nickel(II) and Lead(II) ion from aqueous solution using Peat as Low-cost Adsorbent A kinetic and Equilibrium Study. **Arabian Journal Chemistry**, v.48, 2015, p. 2093-2099.

BHATTACHARYYAK, K. G.; SHARMA, A.; Adsorption of Pb(II) from aqueous solution by Azadirachtaindica (Neem) leaf powder. **Journal Hazard Mater**, v.113, 2004, p. 97-109.

BLÁZQUEZ, C.; MARTÍN-LARA, M. A.; TENORIO, G.; CALEGO, M.; Batch biosorption of lead(II) from aqueous solution by Olive tree pruning waster: Equilibrium, kinetics and thermodynamic study. **Chem. Eng. J.**, v.168, 2011, p. 170-177.

BOGUTA, P.; D'ORAZIO, V.; SOKOLOWSKA, Z.; SENESI, N.; Effects of selected chemical and physicochemical properties of Humic Acids from Peat Soils on their interaction mechanisms with Copper Ions at various pHs. **Journal of Geochemical**, v. 168, 2016, p.119-126.

BRADY, N. C.; **Natureza e Propriedades dos Solos**. 7ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Livraria Freitas Bastos,1989. p.367-385.

BRATIGAN, D. J.; RENGASAMY, P. ; CHITTLEBOROUGH, D. J.; Aluminum Speciation and Phytotoxicity in Alkaline Soils. **Plant and Soil**, v.360, 2012, p. 187-196.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S.J.; Metal removal from Wastewater using Peat. **Water Res.**,v.34, 2000, p. 3907-3916.

BUCKMAN, H. O.; BRADY, N. C.; **Natureza e Propriedades das Solos**. 5ª ed. Rio de Janeiro, RJ: Livraria Freitas Bastos S. A., 1979.p.367-385.

BULGARIU, L.;BULGARIU, D.;MACOVEANU, M.; Characteristics of sorption of uncomplexed and complexed Pb(II) from aqueous solutions onto Peat. **Chemical Papers**, v. 66, 2012, p.239-247.

CARVALHO, M. E. K.; TONELLO, P. S.; GOVEIA, D.; ROSA, A. H.; WATANABE, C. H.; **Turfas e Suas Aplicação para Remoção de Metais Potencialmente Tóxicos**. Rima, São Carlos, SP: 2017, p.147-160.

CATELLAN, A. J.; DALL' AGNOL, A.; The rapid soybean growth in Brazil. **EDP Science**, v. 25, 2018, p.1-12.

CESP – Turfa In: Mineral Energéticos: Carvão, Turfa, Rochas Oprigenas. **Serie Pesquisa e Desenvolvimento**. São Paulo, SP, CESP,1985, p.20-41.

CHEN, Y.; HO, S.; WANG, D.; WEI, Z.; CHANG, J. ; REN, N.; Lead removal by amagnetic biochar derived from persulfate- ZVI treated sludge together with one-pot pyrolysis. **Bioresource Technology**, v.247, 2018, 463-470.

CLYMO, R. S.; Peat. In: A. J. P. Gore (ed.) Mires: Swamp, bog, fen and moor, **Elsevier**, Amsterdam, 1983, p.159-224.(Ecosystems of the world, 4A)

COSTA, T.G.; MIRANDA, F. S.; MARTINI, M.; SZPOGANICZ, B. P.; IANUZZI, C. P.; KOSLOVA, V.; SZPOGANICZ, B.; Equilibrium

studies of the interactions of Zn(II) and Cu(II) ions with Humic Acid by potentiometric titration, IR and fluorescence Spectroscopy. **Southern Brazilian Journal of Chemistry**, v.16, 2008, p. 1-10.

COSTA, T. G.; **Melanina Quimicamente Modificadas: Preparação, Caracterização, Citotoxicidade, Atividade Atioxidante e Interações com as espécies Catiônicas**. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 144-153, 2015.

COUPAL, B. & LALANCETTE, J. M.; The treatment of wastewaters with peat moss. **Water Research**, v.10, 1976, p. 1071-1076.

CPRM: **Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais**. Disponível em:
<http://rigeo.cprm.gov.br/xmlui/bitstream/handle/doc/14366/rli_destaque_cprm_1982.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em 12 jan. 2018.

DA SILVA, J. C. G. E.; MACHADO, A. A. S. C.; Characterization of the binding sites for Al(III) and Be(II) in a sample of marine Fluvic Acids. **Journal of Marine Chemistry**, v. 54, 1996, p.293-302.

DREMICHEVA, E. S.; Studying the Sorption Kinetics on Peat Ions of Iron (III) and Copper (II) from Wastewater. **Moscow University Chemistry Bulletin**, v. 72, 2017, p.204-207.

DROZDOVA, T. V.; **Geochemistry of humic acids**. In: B. Novak and V. Rypacek (Editors), Studies About Humus, Trans. Int. Syrup. on Humus et Planta IV, Prague, 1967. p. 240-242.

DUDARE, D.; KLAVINS, M.; Complex-forming properties of Peat Humic Acids from a raised bog profiles. **Journal of Geochemical Exploration**, v. 129, 2013, p.18-22.

EVANS, C. E.; KAMPRATH, E. J.; Lime response as related to percent Al saturation, solution Al, and organic matter content. **Science Society of America Proceedings**, v.34, 1970, p.893-896.

FEBRIANTO, J.; KOSASIH, A. N.; SUNARSO, J.; JU, Y.;
INDRASWATI, N.; ISMADJI, S.; Equilibrium and Kinetic studies in

Adsorption of Heavy Metals Using Biosorbent : A Summary of Recent Studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.162, 2009, p. 616-645.

FEI, Q.; BEI, W.; XIÃO-QUAN, S.; YA-NING, X.; TÃO, L.; SHU-ZHEN, Z.; SHAHAMATU, K.; Mechanisms of competitive adsorption of Pb, Cu, and Cd on peat. **Environmental Pollution**, v.144, 2006, p. 669-680.

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 Harzard Materials**, v.144, 2007, p. 412-419.

FERNANDES, A. N.; **Caracterização Química e Reatividade de Substâncias Húmicas, Solo e Turfa**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 57-84, 2007.

FERREIRA, R. P.; MOREIRA, A.; RASSINI, J. B.; **Toxidez de Alumínio em Culturas Anuais**, São Carlos, SP, EMBRAPA Pecuária Sudeste, 2006, p.7-27.

FERREIRA, T. M.; **Estudos de Equilíbrio Químico entre o Ácido Húmico e os Íons Metálicos Bivalentes Mn^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+}** . Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 48-53, 2018.

FRANCHI, J.G.; **Aplicação de Turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areias**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

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

FREITAS, F. B. A.; CÂMERA, M. Y. F.; MARTINS, D. F. F.; Determinação do PCZ de adsorventes naturais utilizados na Remoção de Contaminantes em Soluções Aquosas. **Blucler Chemistry Proceedings**, v. 3, 2015, p. 1-8.

FREUINDLICH, H. M. F.; Über Die Adsorption in Lösungen. Zeitschrift Für. **Physikalische Chemie**, v. 57, 1906, p. 385-470.

FUCHSMAN, C. H.; **Peat- Industrial Chemistry and Technology**, 1a ed. London, UK: Academica Press, 1980.p. 279.

FUKUSHIMA, M.; TANAKA, S.; HASEBE, K.; TAGA, M.; NAKAMURA, H.; Interpretation of the acid-base equilibrium of humic acid by a continuous pKa distribution and electrostatic model. **Analytica Chimica Acta**, v. 32, 1995,p. 365-373.

FURRER, G.; LUDWIG, C.; SCHINDLER, P. W.; On the Chemistry of the Kenggin Al(III) Polymer. I. Acid-base Properties. **Journal of Colloid and Interface Science**,v. 149, 1992, p.56-67.

GEETHANJALI, H. S.; NAGARAJA, D.; MELAVANKI, R. M.; Exploring the Mechanism of Fluorescence Quenching in Two Biologically active Boronic Acid derivatives Using Stern-Volmer Kinetics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 209, 2015, p.669-675.

GENSEMER, R. W.; PLAYLER, R. C.; The Bioavailability Toxicity of Aluminum in Aquatic Environments. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 29, 1999, p.315-450.

GEOCACHING: INCARBONIZAÇÃO, Disponível em: <http://www.geocaching.com/geocache/GC6Z662_incabonizacao-carbonization?guid=6fa2493-bcdf-42df-c3dc63209616>. Acesso em: 12 abr. 2018.

GESSA, C. E.; MIMMO, T.; DEIANA, S.; MARZADORI, C.; Effect of Aluminum and pH on the Mobility of Phosphate Through a Soil-root Interface Model. **Plant and Soil**, v. 272, 2005, p.301-311.

GIOVANELA, M. **Caracterização Química e Morfológica de Substâncias Húmicas de Ambientes Aquáticos**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 140, 2003.

GREENBERG, A. E., et al; **Standands Methods for the Examination of water and Wastewater**, 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005. p.13-19.

GÜNDOĞAN, R.; ACEMIOĞLU, B.; ALMA, M. H.; Copper (II) adsorption from aqueous solution by herbaceous Peat. **Journal of Colloid and Interface**, v. 269, 2004, p. 303-309.

HO, Y. S.; MCKAY, G.; Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat. **Chemical Engineering Journal**, 70, 1998, p. 115-124.

HO, Y. S.; HUANG, C. T.; HUANG, H. W.; Equilibrium sorption isotherm for metal ions on Tree Fern. **Process Biochemistry**, 37, 2002, p. 1421-1430.

HO, Y. S.; OFOMAJA, A. E.; Bisorption Thermodynamics of Cadmium on Coconut Copra Meal as Biosorbent. **Journal Biochemical Engineering**, 30, 2006, p. 117-123.

HOSSAIN, M. A.; NGO, H. H.; GUO, W. S.; NGHIEM, L. D.; HAI, F. I.; VIGNESWARAN, S.; NGUYEN, T. V.; Competitive and adsorption of Metals on Cabbage Waste from Multi-metal solution. **Journal of Bioresource**, v. 160, 2014, p. 79-88.

IPPOLITO, J. A.; BARBARICK, K. A.; ELLIOTT, H. A.; Drinking water treatment residuals: a review of recent uses. **Journal Environmental**, v. 40, 2011, p. 1-8.

IBGE: , Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Disponível em: <<http://sidra.ibge.gov.br/home/pmc/brasil>>. Acesso em: 12 maio 2018.

IZQUIERDO, M.; MARZAL, P.; GABALDÓN, C.; SILVETTI, M.; CASTALDI, P.; Study of the Interaction Mechanism in the Biosorption of Copper (II) Ions Onto Posidonia Oceanica and Peat. **Journal Clean-Soil Air Water**, v.40, 2012, p. 428-437.

JUO, S. R. A.; BARBER, S. A.; Reaction of strontium with humic acid. **Soil Science**, v.108, 1969, p. 89-94.

KALMYKOVA, Y.; STRÖMVALL, A. M.; STEENARI, B. M.; Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum Peat from Solution With Low Metal Concentrations. **Journal Hazardous Materials**, v. 152, 2008, p. 885-891.

KAMARAJ, R.; GANESAN, P.; VASUDEVAN, S.; Removal of Lead from aqueous solution by electrocoagulation: isotherm, kinetics, and thermodynamics studies. **Int J. Environ Sci. technol.**, v. 260, 2015, p. 684-693.

KESKIKAN, O. Z.L.; GOKSU, M.Z.L.; YUCEER, A.;BASIBUYUN, M.; FORSTER, C. F.; Heavy metal adsorption characteristics of a submerged aquatic plant (*Myriophyllum specicatum*). **Process Biochemistry**, v. 39, 2003, p. 179-183.

KHAN, U.; Interaction between the Humic Acid fraction of soils and certain metallic cations. **Soil Science American Proc.**, v. 33, 1968, p. 851-854.

KINRAIDE, T. B.; Identity of the Rhizotoxic Aluminum Species. **Plant Soil**, v.134, 1991,p.167-178.

KINRAIDE, T. B.; Toxicity factors in Acidic Forest Soils: Attempts to evaluate Separately the Toxic effects of Excessive Al^{3+} and H^+ and Insufficient Ca^{2+} and Mg^{2+} Upon Root elongation. **Journal European Soil Science**, v. 54, 2003, p. 323-333.

KLAPISZEWSKI, L.; BARTCZAK, P.; WYSOKOWSKI, M.; JANKOWSKA, M.; KABAT, K.; JESIONOWSKI, T.; Silica conjugated with kraft lignin and its use as a novel 'green' sorbent for hazardous metal ion removal. **Chem. Eng. J.**, v. 260, 2015, p. 684-693.

KLUCZKA, J.; ZOLOTAJKIN, M.; CIBA, J.; STARON, M.; Assessment of aluminum bioavailability in alum sludge for agricultural utilization. **Environ. Monit. Assess.**, v. 189, 2017, p. 422-430.

KOCHIAN, L. V.; HOEKENGA O. A.; PIÑEROS, M. A.; How do Crop Plants Tolerate Acid Soils Mechanisms of Aluminum Tolerance and Phosphorous Efficiency. **Annu Rev Plant Biol**, v. 55, 2004, p.459-493.

KOCHIAN, L. V.; MIGUEL, A.; PIÑEROS, M. A.; HOEKENGA, O.A.;The Physiology, Genetics and Molecular Biology of Plant Aluminum Resistance and Toxicity. **Plant Soil**, v.274, 2005, p. 175-195.

KONOVA, M. M.; Soil Organic Matter, its nature, its role in soil formation and soil fertility. **Pergamon Press**, Oxford, 1966.p.124-151.

KOWALCZYK, M.; HUBICKI, Z.; KOLODYNSKA, D.; Modern hybrid sorbents – new ways of heavy metal removal from waters and wasterwaters. **Chem. Eng. Process**, v. 70, 2013, p. 55-65.

KRAJNC, M.; PAR, J.; SVETOZAR, M.; Characterization of chromium and copper complexes with fulvic acids isolated from soils in Slovenia. **The Science of the Total Environment**, v. 159, 1995, p. 23-31.

KUMAR, V.; SIVANESAN, S.; Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: Comparison of linear and non-linear regression methods K. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 136, 2006, p. 721-726.

LANGERGREN, S.; About the Theory of so-called Adsorption of Soluble Substances. **Kungliga Svenska Vetensk. Handl.**, v. 24, 1898, p.1-39.

LAKOWICZ, J. R.; **Principles of Fluorescence Spectroscopy**, 3 ed. New York: Springer, LLC, 2006.p.12-19.

LATTUADA, R. M.; PERALBA, M. C. R.; DOS SANTOS, J. H. Z.; FISCH, A. G.; Peat, rice husk and Rice husk carbon as low-cost adsorbents for metals from acidic aqueous solutions. **Sep. Science Technology**, v. 49, 2014, p.101-111.

LAUS, R.; **Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pd(II) em Soluções Individuais, Binárias e Terciárias pela Quitosana Modificada com Epiclorldrina/Trifosfato**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, p. 42-56, 2011.

LEÓN-TORRES, A.; CUERDA-CORREIA, E. M.; FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, C.; GOMEZ-SERRANO, V.; The use of a Natural Peat for the removal of Cr(VI) from aqueous solutions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 15, 2012, p. 325-332.

LIAO, D.; ZHENG, W.; LI, X.; YANG, Q.; YUE, X.; GUO, L.; ZENG, G.; Removal of lead (II) from aqueous solutions using carbonate hydroxyapatite extracted from eggshell waste. **J. Hazard Mater**, v. 177, 2010, p. 126-130.

LIM, J. S.; Major soil mapping units in Peninsular Malaysia. Proc. S **Kuala Lumpur**. 1989, p. 113-133.

LIM, K. H., et al, **Manual on Best Management Practices (BMPs) for existing Oil Palm Cultivation on Peat**, 1^a ed. Malaysia: Kuala Lumpur, RSPO, 2012. p.15-35.

LIM, L.; PRIYANTHA, N.; TENNAKOON, D. T. B.; ZEHRA, T.; Sorption Characteristics of Peat of Brunei Darussalam. II: Interaction of aqueous Cu (II) species with raw and processed peat. **Journal of Ecotechnology Research**, v. 17, 2013, p. 45-49.

LIU, Z. R., CHEN, X. S.; ZHOU, L. M.; WEI, P.; Development first-order Kinetics based model for the adsorption of nickel onto peat. **Min. Science Technology**, v.19, 2009,p.230-234.

LODEIRO, P.; LÓPEZ-GARCIA, M., HERREIRO, L.; CREMADES, J.; BÁRBARA, I.; DE VICENTE, M. E. S.; A Physicochemical Study of Al(III) Interactions with Edible Seaweed Biomass in Acidic Waters. **Journal of Food Science**, v.77, 2012,p.987-993.

LOURIE, E.; GJENGEDAL, E.; Metal sorption by peat and algae treated peat: kinetics and factor affecting the process. **Chemosphere**, v. 85, 2011, p. 759-764.

LÜTTIG, G.; Die balneologische Nutzung der Torflagerstättender Bundesrepublik Deutschland im Blickwinkel von Naturhaushalt und Volkswirtschaft. **Telma**, v.14, 1984, p. 259-270.

MALAVOLTA, E.; **Manual de Nutrição Mineral de Plantas**. 1^a ed. São Paulo, SP: Agronomica Ceres Ltda, 2006. p. 446-455.

MANSKAYA, S. M. & DROZDOVA, T. V.; **Geochemistry of Organic Substances**. 1^a ed. New York, NY: Pergamon, 1968. p.348.

- MANSKAYA, S. M.; DROZDOVA, T. V.; EMEI'YANOVA, M. P.; Copper fixation by various forms of natural organic compounds, **Soy. Soil Science**, v. 6, 1958, p. 623-628.
- MARTELL, A.E.; HANCOCK, R. D.; SMITH, R. M.; MOTEKAITIS, R.J.; Coordination of Al(III) in the environment and in biological systems, **Coordination Chemistry Reviews**, v. 149, 1996, p. 311-328.
- MARTELL, A. E.; HANCOCK, R.D.; **Metal Complexes in Aqueous Solutions**. New York: Plenum Press, 1996, p. 1-12.
- MARTELL, A. E.; MOTEKAITIS, R.J.; **Determination and use of stability constants**. 2^a ed. New York: VCH Publishers, 1992. p. 1-212.
- MARTELL, A.E.; SMITH, R.M., **Critical Stability Constants**, v.6, Plenum Press, New York, 1989. p.12.
- MCNEVIN, D.; BARFPRD, J.; Inter-relationship between adsorption and pH in peat biofilters in the context of a cation-exchange mechanism. **Water Research**, v.35, 2001, p. 736-744.
- MIMMO, T.; GHIZZI, M; CESCO, S.; TOMASI, N.; PINTON, R.; PUSCHENREITER, M.; Aluminium-phosphate interactions in the rhizosphere of two bean species: *Phaseolus lunatus* L. and *Phaseolus vulgaris* L. **Journal of Society of Chemical Industry**, v.93, 2013, p. 3891-3896.
- MOTEKAITIS, R.J.;& MARTELL, A.E.; Complexes of Aluminum(III) with Hydroxy Carboxylic Acids. **Journal of Inorganic Chemistry**, v. 23, 1984, p. 18-23.
- MOTEKAITIS, R.J.;& MARTELL, A.E.; BEST – A New program for rigorous Calculation of Equilibrium Parameters of Complex Multicomponent Systems. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 60, 1982, p. 2403-2409.
- MUKHERJEE, A.; ZIMMERMAN, A. R.; HARRIS, W.; Surface and Chemistry Variations Among a Series of Laboratory Produced Biochars. **Geoderma**, v. 163, 2011, p. 247-255.

- NADEEM, R.; ANSARI, T. M.; KHALID, A. M.; Forier Transform Infrared Spectroscopic Characterization and Optimization of Pb(II) bisorption by fish (labeorohita) scale. **Journal of Hazardous**, v.156, 2008, p. 64-73.
- NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K.; Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. *J. Colloid Interfaces*. **Science**, v.333, 2009, p. 14-26.
- OKOYE, A. I.; EJIKEME, P. M.; ONUKWULI, O. D.; Lead removal from wastewater using fluted pumpkin seed shell activated carbon: adsorption modeling and kinetics. **Int J Environ Sci Tech**, v.7, 2010, p. 793-800.
- PASTERNAK, R. M.; AMY, S. R.; CHABAL, Y. J.; Attachment of 3-(Aminopropyl)triethoxysilane on silicon oxide surfaces: dependence on solution temperature. **Lagmuir**, v.24, 2008, p. 12963-12971.
- PAULETTO, M. M.; **Estudo da Interação do Alumínio com o Ácido Glucônico**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, p. 59-73, 2005.
- PICCOLO, A.; The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. **Advances in Agronomy**, v.75, 2002, p. 57-134.
- PLAZA, C.; BRUNETTI, G.; SENESI, N.; POLO, A.; Molecular and quantitative analysis of metal ion binding to Humic Acids from sewage and sludge-amended soils by fluorescence spectroscopy. **Environmental Science & Technology**, v.40, 2006, p. 917-923.
- POPPI, N. R.; TALAMORI, J.; **Química Nova**, v.15, 1992, p. 281.
- RAFATULLAH, M.; SULAIMAN, O.; HASHIM, L.; AHMAD, A.; Adsorption of copper (II), chromium (III), nickel (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by Meranti Sawdust. **Journal Hazard Mater**, v. 170, 2009, p. 969-977.
- RAJMORA, N.; RAJASIMAN, M.; RAJESHKANNAN, R.; SARAVAN, V.; Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the

removal of Aluminum by modified Eucalyptus barks. **Alexandria Engineering Journal**, v. 53, 2014, p. 409-415.

RASHID, M. A.; Role of Humic Acids of Marine Origin and their different molecular weight fractions in complexing in di and tri valent metals. **Soil Science**, v.111, 1971, p. 298-306.

RASHID, M. A.; LEONARD, J. P.; Modifications in Solubility and precipitation behavior of various metals as a result of their interaction with sedimentary Humic Acids. **Chem. Geol.**, v.11, 1973, p. 89-97.

REDDY, H. K. D.; SESHIAIAH, K.; REDDY, A.V. R; RAO, M. M.; WANG; M. C.; Bisorption of Pb²⁺ from aqueous solutions by Moringa Olefera bark: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Harzard Mater**, v.174, 2010, p. 831-838.

REDLICH, O.; PETERSON, D. L.; A Useful Adsorption Isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, v.63, 1959, p. 1024.

RIBEIRO, G. A. C.; SANTANA, S. A. A.; BEZERRA, C. W. B.; SILVA, H. A. S.; VIEIRA, A. P.; Casca de Arroz in natura e tratada com Ácido Nítrico como Adsorventes para a Remoção do Corante Têxtil Violeta Brilhante Remazol. **In. Congresso Brasileiro de Química**, v.51, São Luís, Ma, 2011, p. 2011.

ROMÃO, L. P. C.; LEAD, J. R.; ROCHA, J. C.; DE OLIVEIRA, L. C.; ROSA, A. H.; MENDONÇA, A. G.R.; RIBEIRO, A. de S.; Structure and properties of Brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy, **Journal of Chemistry Society**, v.18, número 4, São Paulo, 2007, p. 714-720.

RUSU, L.; HARJA, M.; SIMION, A. I.; SUTEU, D.; CIOBANU, G.; FAVIER, L.; Removal of Astrazone Blue from Aqueous Solutions onto Brown Peat. Equilibrium and Kinetics Studies, **Journal of Chemistry Society**, v.31, 2014, p.1008-1013.

SALIM, M.; MUNEKAGE, Y.; Lead removal from aqueous solution using silica ceramic: adsorption kinetics and equilibrium studies. **Int. J. Chem.**, v.1, 2009, p. 23-30.

SAROJ, K.; MISHRA, A. K.; UPADHYAY, M.; SING, D.; MISHRA, M.; SUJATA, K.; Kinetic, thermodynamic and equilibrium study on removal of lead (II) from aqueous solution using fly ash. **Int. Res. J. Environ. Sci.**, v.3, 2014, p. 83-92.

SCANCAR, J.; MILACIC, R.; Aluminum Speciation in Environmental Samples: A Review. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.386, 2006, p. 999-1012.

SCHNITZER, M.; SKINNER, S. I. M.; Organo-metallic interactions in soils. **Soil Science**, v.99, 1965, p. 278-284.

SCHNITZER, M.; **Humic Substances: Chemistry and Reactions. In Soil Organic Matter.** 1^a ed. Amsterdam:Elsevier Publishing Co., 1978. p. 1-64.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M.A State of Art Structural Concept for Humic Substances.**Naturwissenschaften**, v. 80, 1993, p. 29-30.

SCHWARZENBACH, G; FLASCHKA, H. **Complexometric titrations.** 5^a ed. Great Britain: Methuen & CO LTD, 1969. 327p.

SENESI, N.; **Metal Humic Substance Complexes in the environment. Molecular and mechanistic aspects by multiple spectroscopic approach In: Adriano.** 1^a ed. Boca Raton, FL: DC Lewis,1992. p. 429–451.

SENTHIL KUMAN, P.; RAMALINGAM, S.; SATHYASELVABALA, V.; DINESH KIRUPHA, S.; MURUGESAN, A.; SIVANESAN, S.; Removal of Cd(II) from aqueous solution by agricultural waster cashew nut shell. **Korean J. Chem. Eng.**, v.29 (6), 2012, p. 756-768.

SEPÚLVEDA-CUEVAS, L. A.; CONTERAS-VILLACURA, E. G.; PALMA-TOLOZA, C. L.; Magellan Peat (Sphagnum magallanicum) as Natural Adsorbent of Recalcitrant Synthetic Dyes. **Journal Soil Science Plant Nutr.**, v.8 (2), 2008, p. 31-43.

SIERRA, M. M. S.; AREND, K.; FERNANDES, A. N; GIONOVELA, M.; SZPOGANICZ, B.;Application of potentiometry to characterize acid and basic sites in humic substances Testing the BEST7 program with a weak-acid mixture. **Analytica Chimica Acta**, v.445, 2001, p. 89-98.

SIERRA, M. M. S.; FERNANDES, A. N.; SZPOGANICZ, B.; Influence of amide linkages on acidity determinations of humic substances testing with model-mixtures. **Talanta**, v.62, 2004, p. 687-693.

SILVA, A. A.; **Toxicidade de Alumínio em trinta genótipos de *Panicum maximum* Jacq. Cultivados em solução nutritiva**. 1ª ed. Piracicaba: ESALQ-USP, 1997.p.149.

SILVA, M. V. R.; **Adsorção de Cromo Hexavalente por Carvão Ativado Granulado Comercial na Presença de Sufactante Aniônico (LAS)**. Dissertação (Mestre em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará, Belém, PA, p. 80, 2012.

SIMPSON, A. J.; KINGERY, W. L.; HAYER, M. H.; SPRAUL, M.; HUMPFER, E.; DVORTSAK, P.; KERSSEBAUM, R.; GODEJOHANN, M.; HOFMANN, M.; Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment. **Natuwissenschaften**, v.89, 2002, p.84-88.

SMITH, R. M.; MARTELL, A. M.; **NIST Critically selected stability constants of metal complexes database 46**. Gaithersburg, MD, USA: National Institute of Standards and Technology, United States Department of Commerce, 2004.

SOKOŁOWSKA, Z.; SZAJDAK, L.; MATYKA-SARZYŃSKA, D.; Impact of the degree of secondary transformation on acid-base properties of organic compounds in mucks. **Geoderma**, v.127, 2005, p. 80–90.

SPECIES: A spreadsheet program for modeling speciation of soil solution. Disponível em: <<http://soils.wisc.edu/faestaff/barak/species.htm>>. Acesso em: 20 abr. 2018.

SPOSITO, G.; **The Chemistry of Soil**, 2nd. New York: Oxford University Press, 2008. p. 215-235.

SPOSITO, G.; **The Chemistry of Soil**, 3rd. New York: Oxford University Press, 2016. p. 210-225.

STAROSZCZYK, H.; SZTUKA, K.; WOLSKA, J.; WOJTASZ-PAJAC, A.; KOŁODZIEJSKA, I; Interaction of Fish Gelation and Chitosan in Uncrosslinked and Crosslinked with EDC Films: FT-IR Study. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v.117, 2014, p.707–712.

STERN, O.; VOLMER, M.; Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. **Phys. Z.**, v.20, 1919, p. 183–188.

STEVENSON, F. J; **Humus Chemistry: Genesis, Composition, and Reaction**; New York, John Wiley and Sons, 1994.

TASAR, S.; KAYA, F.; OZER, A.; Bisorption of lead(II) Ions from Aqueous Solution by Peanut Shells: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v.2, 2014, p. 1018–1026.

TIAN, R.; SEITZ, O.; LIM, M.; HUM, W. W.; CLABAL, Y. J.; GAO, J.; Infrared Characterization of Interfacial Si-O Bond Formation on Silanized Flat SiO₂/Si Surfaces. **Lagmuir**, v.26, 2010, p. 4563–4566.

TERZANO, R.; CUCCOVILLO, G.; PASCAZIO S.; CRECCHIO, C.; LETTINO, A.; FIORI, S.; TOMASI, N.; PINTON, R.; MIMMO, T.; CESCO, S.; Degradation of Citrate Promotes Copper Co-Precipitation within Aluminum Hydroxides in Calcareous Soils. **Biology Fertil Soil**, v.53, 2017, p. 115–128.

TIPPING, E.; **Cation binding by Humic Substances**. Cambridge University press, New York, 2002, p.434.

TOLEDO, L. M. A.; Considerações sobre a Turfa no Brasil, **Revista da Ciências Humanas**, v.7, 1999, p. 27-41.

TRCKOVA, M.; MATLOVA, L.; HUDCOVA, H., FALDYNA, M.; ZRALY, Z.; DVORSKA, L.; BERAN, V.; PAVLIK, I. Peat as a feed supplement for animals: a review. **Veterinarni Medicina. Czech**, v.50, 2005, p. 361-377.

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

VAZ, D. O., ISOPPO, N.; SZPOGANICZ, B.; Aquatic Fulvic Acids: Chemical Characteristics and Complexation with Copper (II). **Journal of Coastal Research**, v.39, 2004, p. 1069-1072.

YOKEL, R. A., ALLEN, D. D.; MEYER, J. J.; Studies of aluminum neurobehavioral toxicity in the intact mammal. **Neurobiology**, v.14, 2007, p. 791-808.

WANG, R.; SHIN, C. H.; PARK, S.; PARK, J. S.; KIM, D.; CUI, L.; RYU, M.; Removal of Lead(II) from aqueous stream by chemically enhanced Kapok fiber adsorption. **Environ Earth Science**, v.72, 2014, p. 5221-5227.

WANG, S.; ZHAO, C.; SHAN, R.; WANG, Y.; YUAN, H.; A novel Peat Biochar supported catalyst for the transesterification reaction. **Journal Conversion and Management**, v.139, 2017, p. 89-96.

WAWRZKIEWICZ, M.; HUBICKI, Z.; Remazol Black B removal from aqueous solution and wastewater using weakly basic anion exchange resins. **Eur. J. Chem.**, v.9, 2011, p. 867-876.

WOLLINA, U.; Peat: a natural source for dermatocosmetics and dermato therapeutics. **Journal of Cutaneous and Aesthetic Surgery**, v.2, 2009, p. 17-20.

ZEHRA, T.; LIM, L. B. L.; PRIYANTHA, N.; Removal behavior of peat collected from Brunei Darussalam for Pb (II) ions from aqueous solution: equilibrium isotherm, thermodynamics, kinetics and regeneration studies. **Environ. Earth Science**, v.74, 2015, p.2541-2551.