

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS  
ENGENHARIA AMBIENTAL

KELVIN JUN TANAKA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA  
CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CÁDMIO (CD)  
EM TURFA ATIVADA PROVENIENTE DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI-GUAÇU**

São Carlos

2018



KELVIN JUN TANAKA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA  
CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CÁDMIO (Cd)  
EM TURFA ATIVADA PROVENIENTE DA BACIA  
HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI-GUAÇU**

Monografia apresentada ao Curso de graduação em Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientadora: Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues

Co-orientadora: Jacqueline Zanin Lima

**Versão Corrigida**

São Carlos

2018

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Dr. Sérgio Rodrigues Fontes da EESC/USP com os dados inseridos pelo(a) autor(a).

T161c	Tanaka, Kelvin Jun CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO DE CÁDMIO (Cd) EM TURFA ATIVADA PROVENIENTE DA BACIA HIDROGRÁFICA DO RIO MOGI-GUAÇU / Kelvin Jun Tanaka; orientadora Profa. Dra. Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues; coorientadora Ms Jacqueline Zanin Lima. São Carlos, 2018.  Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2018.  1. Sorção. 2. Propriedades físico-químicas. 3. Turfa. 4. Ativação. 5. Metal potencialmente tóxico. 6. Barreiras reativas. 7. Material reativo orgânico. I. Título.
-------	--

# FOLHA DE JULGAMENTO

---

Candidato(a): **Kelvin Jun Tanaka**

Data da Defesa: 31/10/2018

Comissão Julgadora:

Resultado:

**Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues (Orientador(a))**

Jacqueline Zanin Lima (Co-orientador(a))

Jéssica Pelinsom Marques

Isabela Monici Raimondi

\_\_\_\_\_

*Aprovado*

\_\_\_\_\_

*aprovado*

\_\_\_\_\_

*Aprovado*



Prof. Dr. Marcelo Zaiat

Coordenador da Disciplina 1800091- Trabalho de Graduação

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente eu quero agradecer os meus pais que me apoiaram na minha vida inteira e continuaram apoiando durante a graduação, principalmente nos momentos de maior dificuldade.

Agradeço à Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup> Valéria Guimarães Silvestre Rodrigues por ser minha orientadora, oferecendo atenção, apoio e paciência ao longo do trajeto deste trabalho. À Jaqueline Zanin Lima, além de ser co-orientadora, ofereceu apoio e colaboração para a evolução dessa dissertação.

Agradeço a todos os meus amigos, principalmente, ao Augusto Oyama, Cássia Yamanaka, Fernando Henrique, Guilherme Garcia, Juliana Podestá e Tatiana Trindade que foram grandes amizades feitas ao longo da graduação e sempre me apoiaram e aconselharam nos momentos difíceis.

Por fim, agradeço a todos da Ambiental 013 que tornaram esse período universitário único através do apoio uns aos outros e dos momentos felizes.

## RESUMO

TANAKA, K. J. **Caracterização e avaliação da capacidade de retenção de cádmio (Cd) em turfa ativada proveniente da Bacia Hidrográfica do Rio Mogi-Guaçu**. 2018. 94 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Métodos de remediação de áreas contaminadas por metais potencialmente tóxicos vêm sendo estudados por muitos autores e o uso de materiais reativos orgânicos tem se destacado devido a sua eficiência, baixo custo e alta disponibilidade. A turfa é um material orgânico que possui um potencial de utilização na remediação dessas áreas devido a sua elevada capacidade de sorção. Nas últimas décadas foram realizados estudos sobre métodos de tratamento, também conhecidos como ativação da turfa, com o intuito de melhorar a sua capacidade em adsorver metais potencialmente tóxicos. Assim, esta pesquisa teve como objetivo verificar se o tratamento químico melhoraria a capacidade de adsorção do cádmio (Cd) pela turfa (coletada na bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu, município de Cravinhos-SP), comparando com dados da turfa *in natura* disponíveis na literatura. O método de ativação aplicado foi a química, utilizando o ácido clorídrico (HCl). Após a sua ativação, foram realizados ensaios para a caracterização a partir da determinação de parâmetros físico-químicos: potencial hidrogeniônico (pH), potencial de oxidação-redução (Eh), condutividade elétrica (CE), capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE). Em seguida, foram realizados ensaios de adsorção da turfa ativada, preparando quatro amostras com diferentes concentrações iniciais de cádmio (Cd): 60, 120, 180 e 240 mg L<sup>-1</sup>. A ativação tornou a turfa um pouco mais ácida (4,1), manteve as características oxidantes (+321 mV), as lavagens do processo de ativação da turfa levaram a diminuição da CE (69,1 μS cm<sup>-1</sup>), a média da CTC da turfa ativada foi superior (11,89 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) e houve um aumento na SE (93,04 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). O ensaio de adsorção demonstrou que a ativação da turfa aumentou a porcentagem de remoção e a capacidade de adsorção do Cd em todas as concentrações estudadas, chegando a um acréscimo aproximado de 22,50% nas concentrações 180 e 240 mg L<sup>-1</sup> da capacidade de adsorção da turfa ativada. Dessa forma, a turfa ativada revelou ser mais eficiente para a adsorção de Cd, possuindo um potencial efetivo de utilização como material reativo das barreiras reativas permeáveis para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Sorção. Propriedades físico-químicas. Turfa; Ativação. Metal potencialmente tóxico. Barreiras reativas

## ABSTRACT

TANAKA, K. J. **Characterization and evaluation of cadmium (Cd) retention capacity in activated peat from the Mogi-Guaçu River Basin.** 2018. 94 p. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2018.

Methods of remediation of contaminated areas by potentially toxic metals have been studied by many authors and the use of organic reactive materials have been highlighted due to their efficiency, low cost and high availability. Peat is an organic material that has a potential use of remediation of these areas due to its high sorption capacity. In the last decades, studies have been performed about methods of treatment, also known as activation of peat, in order to improve its capacity to adsorb toxic metals. So, this research had as objective to check if the chemical treatment improves the adsorption capacity of the cadmium (Cd) by the peat (derived from the Mogi-Guaçu river basin, Cravinhos city-SP state), comparing with literature data of the peat in natura. The peat treatment applied was chemistry using hydrochloric acid (HCl). After the treatment, tests were performed to profiling the physical and chemical parameters: hydrogen ionic potential (pH), oxide-reduction potential (Eh), electrical conductivity (EC), cation exchange capacity (CTC) and specific surface area (SE). Then, the activated peat adsorption tests were performed, preparing four samples with different initial concentrations of Cd: 60, 120, 180 and 240 mg L<sup>-1</sup>. The activation made the peat a little more acidic (4.1), oxidizing characteristics have been kept (+321 mV), the washes of the peat activation process led to a decrease in EC (69.1 μS cm<sup>-1</sup>), the mean CTC of treated peat was higher (11.89 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>) and an increase in SE (93.04 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>). The activation of the peat increased the percent removal and adsorption capacity of the Cd in all concentrations. The adsorption capacity have been increased 22,50% in the concentrations in the concentrations 180 and 240 mg L<sup>-1</sup>. In this way, activated peat has been shown to be more efficient for Cd adsorption, having an effective potential of use as reactive media of permeable reactive barriers for the remediation of groundwater contaminated by potentially toxic metals.

Keywords: Sorption. Physical and chemical properties. Peat. Treatment. Potentially toxic metal. Reactive barriers.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição da água em subsuperfície .....	22
Figura 2: Distribuição da água no planeta e da água doce no mundo .....	23
Figura 3: Tempo de escoamento de diferentes contaminantes no solo .....	26
Figura 4: Distribuição por atividade das áreas contaminadas – dezembro de 2017 .....	28
Figura 5: Solubilidade do $Cd^{2+}$ nos solos em função do pH. Equilíbrio com 15, 25 e 100 $\mu g$ Cd para 2 g de solo .....	34
Figura 6: Esquema da Barreira Reativa Permeável .....	37
Figura 7: Esquema da BRP contínua .....	39
Figura 8: Esquema da BRP do tipo <i>Funnel and gate</i> .....	40
Figura 9: Variação da velocidade da água no vazio .....	43
Figura 10: Modelos de isotermas de adsorção .....	44
Figura 11: Parâmetro da isoterma linear .....	45
Figura 12: Parâmetros da isoterma de Freundlich .....	46
Figura 13: Parâmetros da isoterma linearizada de Langmuir I .....	47
Figura 14: Parâmetros da isoterma linearizada de Langmuir II .....	47
Figura 15: Classificação das isotermas .....	48
Figura 16: Processo de formação dos depósitos de turfas em lagoas .....	49
Figura 17: Processo de formação dos depósitos de turfas em áreas de inundação .....	50
Figura 18: Localização de Cravinhos em relação às UGRHIs .....	58
Figura 19: Sedes municipais na Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu .....	59
Figura 20: Amostras de turfa com as diluições da solução mãe .....	65
Figura 21: Amostras do branco solução com as respectivas diluições da solução mãe .....	65
Figura 22: pHmetro utilizado para a medição do pH inicial e final das amostras no ensaio de adsorção .....	66
Figura 23: Condutivímetro utilizado para a medição da CE inicial e final das amostras no ensaio de adsorção .....	66
Figura 24: Amostras em agitação por um período de 24 horas em um agitador mecânico .....	67
Figura 25: Amostras na centrífuga para a separação da fase sólida e líquida e facilitar na etapa de filtração .....	68
Figura 26: Amostras sendo filtradas em papel filtro Unifil .....	68

Figura 27: PerkinElmer do modelo PinAAcle 900F utilizado para a medição das concentrações de Cd nas soluções .....	69
Figura 28: Ponto 1 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13.....	73
Figura 29: Ponto 2 e 3 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13 .....	74
Figura 30: Ponto 4 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13.....	74
Figura 31: Pontos 1 e 2 da imagem obtida em MEV da amostra TAK20 .....	75
Figura 32: Variação do pH para o ensaio de adsorção de Cd pela turfa ativada .....	76
Figura 33: Variação do CE para o ensaio de adsorção de Cd pela turfa ativada .....	77
Figura 34: Porcentagem de Cd adsorvido pela turfa ativada .....	78
Figura 35: Comparação entre as isotermas, na forma linearizada, para a adsorção do cádmio80	
Figura 36: Análise comparativa da porcentagem de adsorção do Cd pela turfa <i>in natura</i> e ativada .....	81

## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Problemas relacionados com a contaminação e/ou poluição das águas subterrâneas .....	24
Quadro 2: Fonte de contaminação e seus respectivos contaminantes .....	26
Quadro 3: Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – dezembro de 2017	27
Quadro 4: Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo .....	31
Quadro 5: Concentração de Cd em rocha fosfática de acordo com a sua origem .....	33
Quadro 6: Valores orientadores para o Cd no meio ambiente.....	36
Quadro 7: Comparação das vantagens e desvantagens entre tratamentos <i>ex situ</i> e <i>in situ</i> .....	38
Quadro 8: Alguns dos materiais reativos utilizados para remediação de metais e radionuclídeos .....	41
Quadro 9: Graus de humificação da turfa – Classificação de von Post.....	51
Quadro 10: Metais investigados por diversos autores para a adsorção da turfa.....	53
Quadro 11: Métodos de pré-tratamento aplicados por outros autores.....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valor do pH resultante do primeiro ensaio da lavagem da turfa .....	60
Tabela 2: Valor do pH resultante do segundo ensaio da lavagem da turfa .....	61
Tabela 3: Massa utilizada na preparação das amostras de adsorção .....	64
Tabela 4: Fatores de diluição referentes a cada amostra.....	70
Tabela 5: Valores do pH, Eh e CE encontrados no primeiro ensaio da ativação da turfa .....	71
Tabela 6: Valores de CTC e SE para as amostras TAK13 e TAK20.....	72
Tabela 7: Concentração medida e real de Cd obtidas nas amostras de turfa ativada (ensaio de adsorção) .....	77
Tabela 8: Parâmetros de adsorção de Cd obtidos pelas isotermas Linear, Freundlich, Langmuir I e II para a turfa ativada .....	79

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATSDR	–	Agency for Toxic Substances and Diseases Registry
BRP	–	Barreira Reativa Permeável
CAQI	–	Central de Análises Químicas Instrumentais
CE	–	Condutividade elétrica
CETESB	–	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
COHAB	–	Conjunto Habitacional
CONAMA	–	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CTC	–	Capacidade de Troca de Cátions
DHHS	–	Department of Health and Human Services
EDS	–	Análise da Energia Dispersiva
Eh	–	Potencial de óxido-redução
Embrapa	–	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
EPA	–	Environmental Protection Agency
IARC	–	International Agency for Research on Cancer
IPS	–	International Peat Society
IPT	–	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
IQSC	–	Instituto de Química de São Carlos
ITRC	–	Interstate Technology & Regulatory Council
LMT	–	Limite Máximo de Tolerância
MEV	–	Microscopia Eletrônica de Varredura
pH	–	Potencial Hidrogeniônico
SE	–	Superfície específica
SIGRH	–	Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo
UGRHIS	–	Unidades Hidrográficas de Gerenciamento de Recursos Hídricos
USP	–	Universidade de São Paulo
VI	–	Valor de Investigação
VM	–	Valor Máximo
VMP	–	Valor Máximo Permitido
VP	–	Valor de Prevenção
VRQ	–	Valor de Referência de Qualidade
WHO	–	World Health Organization

WWF – World Wildlife Fund

## LISTA DE SÍMBOLOS

Cd	Cádmio
Zn	Zinco
Cu	Cobre
Al	Alumínio
Pb	Chumbo
Ni	Níquel
M	Molaridade
Cr	Cromo
Mn	Manganês
Se	Selênio
B	Boro
Hg	Mercúrio
°C	Graus Celsius
mm	Milímetros
mmHg	Milímetros de mercúrio
Pa	Pascal
kPa	Quilopascal
HCl	Ácido Clorídrico
mg	Miligramas
kg	Quilogramas
µg	Micrograma
g	Gramas
ppm	Partes por milhão
$q_e$	Concentração de soluto adsorvido pelo adsorvente
$C_e$	Concentração de soluto em equilíbrio
$K_d$	Coefficiente de distribuição ou adsorção
$K_f$	Constante de equilíbrio de Freundlich
$n$	Coefficiente de Freundlich
$q_m$	Número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente
$K_L$	Constante relacionada à energia ou entalpia líquida da adsorção
Co	Cobalto
NaOH	Hidróxido de sódio

mL	Mililitros
L	Litro
nm	Nanômetro
kV	Quilovolt
A	Ampere
pA	Picoampere
eV	Elétron-volt
keV	Quiloelétron-volt
V	Volume
µm	Micrometro
mV	Milivolt
µS	Microsiemens
O	Oxigênio
Si	Silício
Fe	Ferro
Ti	Titânio
Ca	Cálcio
K	Potássio

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	19
2. OBJETIVOS .....	21
2.1. Objetivos Específicos.....	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Águas subterrâneas .....	22
3.1.1. Os riscos às águas subterrâneas .....	23
3.1.2. Poluição/Contaminação dos aquíferos.....	24
3.1.3. Contaminação da água subterrânea no Estado de São Paulo .....	27
3.2. Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos.....	29
3.2.1. Cádmio (Cd) .....	31
3.3. Barreiras Reativas Permeáveis .....	36
3.3.1. Tipos de BRP .....	39
3.4. Tipos de materiais reativos .....	40
3.5. Transporte de contaminante/poluento em meios porosos .....	42
3.5.1. Adsorção .....	43
3.5.1.1. Isotermas de adsorção .....	44
3.6. Turfa .....	48
3.6.1. A turfa como meio reativo das BRP para retenção de metais potencialmente tóxicos.....	52
3.6.2. Pré tratamento da turfa para melhorar suas propriedades adsorptivas .....	54
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	58
4.1. Caracterização da Turfeira .....	58
4.2. Pré-tratamento da turfa com ativação química.....	59
4.3. Ensaio de caracterização da turfa ativada .....	61
4.3.1. Potencial Hidrogeniônico (pH), potencial de óxido-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE) .....	61
4.3.2. Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE).....	62

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva (EDS) .....	63
<b>4.4. Ensaio de adsorção da turfa ativada .....</b>	<b>63</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
5.1. Parâmetros físico-químicos.....	71
5.2. Capacidade de troca catiônica (CTC) e da superfície específica (SE) .....	71
5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva (EDS) .....	72
5.4. Ensaio de adsorção de Cd .....	75
<b>6. CONCLUSÃO .....</b>	<b>82</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>84</b>

# 1. Introdução

O cádmio (Cd) é um metal potencialmente tóxico encontrado na crosta terrestre associado, principalmente, com minérios de zinco (Zn) e de cobre (Cu). Esse metal é considerado não essencial, ou seja, não possui funções biológicas e são tóxicas para o organismo mesmo em baixas concentrações. A sua emissão para o solo, água e ar pode ser através de processos de mineração e refino, fabricação e aplicação de fertilizantes, combustão de combustíveis fósseis, entre outros. Além disso, a disposição inadequada de resíduos de mineração pode vir a causar alteração na quantidade de Cd nos solos e nas águas superficiais e subterrâneas.

Devido a essas diferentes fontes de emissão, o ser humano pode acabar se contaminando através da inalação, ingestão de alimentos contaminados e o contato direto com a pele. O efeito da contaminação pode variar de sintomas como diarreias, câncer e até a morte, dependendo do meio de contato, a quantidade e o tempo de exposição (AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASES REGISTRY - ATSDR, 2012).

Com o intuito de remediar as águas subterrâneas, alguns materiais e métodos já são empregados na retenção de metais potencialmente tóxicos, por exemplo, através das barreiras reativas permeáveis (BRP) e barreiras selantes (também conhecido como *liners*). Porém, muitos materiais orgânicos estão sendo analisados devido ao seu baixo custo e alta eficiência na retenção desses metais, como: biocarvões, compostos orgânicos, casca de arroz, turfas, entre outras.

A turfa é um material reativo orgânico, advindo da decomposição de plantas em áreas alagadiças, muito empregado na retenção de metais potencialmente tóxicos. Esse material vêm sendo bastante estudado nas últimas décadas devido ao seu baixo custo e elevada capacidade de sorção, uma vez que as suas características (alta porosidade e polaridade) favorecem a adsorção dos metais potencialmente tóxicos (COUILLARD, 1992; BROWN; GILL; ALLEN, 2000).

Devido aos fatores apresentados anteriormente, muitos autores estão realizando estudos em relação a capacidade de adsorção da turfa por diversos elementos, como alumínio (Al), Cd, chumbo (Pb), Cu, níquel (Ni) e Zn (MCKAY; PORTER, 1997; PETRONI, 1999; CRESCÊNCIO JÚNIOR, 2008; KALMYKOVA; STROMVALL; STEENARI, 2008; LATTUADA et al., 2014; CARVALHO, 2015; LIMA, 2017; EGENE et al., 2018).

A eficiência de sorção da turfa pode ser afetada por outras características, como a baixa força mecânica, elevada afinidade com a água, tendência de encolher ou inchar e a baixa estabilidade química (COUILLARD, 1992). A ativação da turfa é considerada um pré-tratamento, que além de evitar os problemas anteriormente descritos, remove os possíveis cátions metálicos que possam estar fixados na turfa, aumentando a capacidade de sorção (GOSSET; TRANCART; THÉVENOT, 1986).

Nas últimas décadas diversos trabalhos abordaram a ativação da turfa para melhorar a sua capacidade de adsorção, através de alguns métodos químicos e térmicos. Dentre os resultados obtidos pela ativação, alguns autores relataram um melhoramento na capacidade adsorptiva devido ao aumento da resistência mecânica e na capacidade de troca de cátions (EKMAN; ASPLUND, 1975; SMITH, et al., 1977; DISSANAYAKE; WEERASSORIYA, 1981; THUN et al., 1983; GOSSET, 1986; D'ÁVILA; MATOS; CAVALCANTI, 1992; FRANCHI, 2004; BATISTA et al., 2009). Porém, em alguns estudos houve a diminuição da capacidade de adsorção da turfa em relação a turfa *in natura* (POOTS; MCKAY, 1980; GRAVELLE; LANDREVILLE, 1980; KOSAREVICH, 1988).

Desta forma, nessa pesquisa foi avaliada a capacidade de retenção do Cd por uma turfa ativada quimicamente coletada na bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu, comparando com resultados da turfa *in natura*, determinando a eficiência da ativação. Além disso, foi analisada a sua utilização como material reativo para as barreiras reativas permeáveis (BRP).

## **2. Objetivos**

O objetivo principal dessa pesquisa foi avaliar a capacidade de retenção do Cd por uma turfa ativada quimicamente com ácido clorídrico (1M) coletada na bacia hidrográfica do rio Mogi-Guaçu, no município de Cravinhos (SP).

### **2.1. Objetivos Específicos**

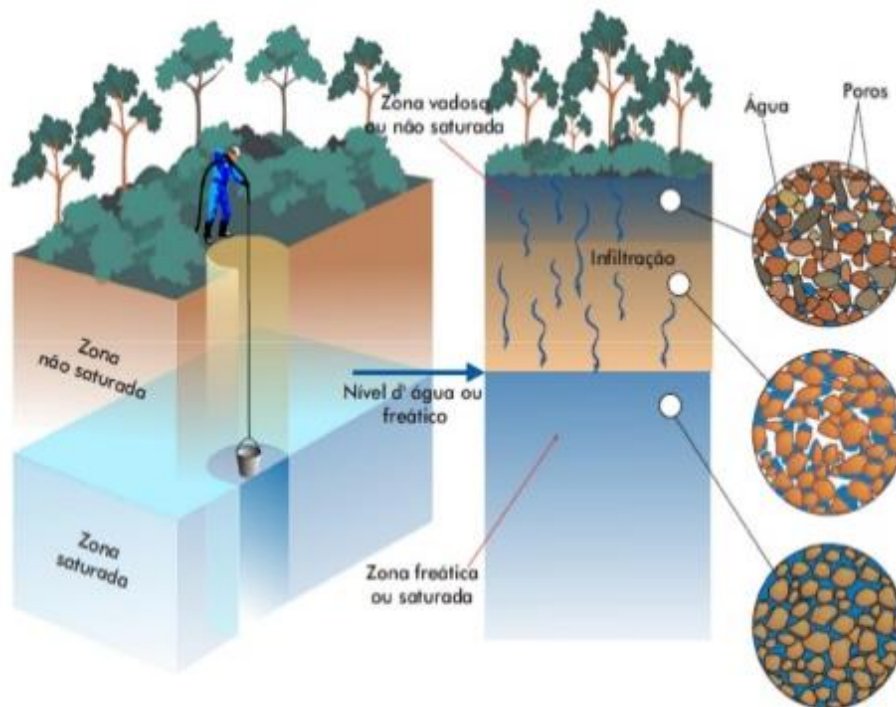
- A) Caracterizar física e quimicamente a turfa ativada;
- B) Avaliar a capacidade de adsorção de Cd para a turfa ativada, através do ensaio de equilíbrio em lote;
- C) Determinar a eficiência da ativação pela comparação dos resultados da turfa ativada com a turfa *in natura* (estudada por Lima, 2017).

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Águas subterrâneas

O solo é dividido em duas zonas, a não saturada e a saturada (Figura 1). A água subterrânea está presente na parte saturada, onde os vazios do solo são ocupados pela água. Segundo a Resolução CONAMA nº396/08, são águas que ocorrem naturalmente ou artificialmente no subsolo.

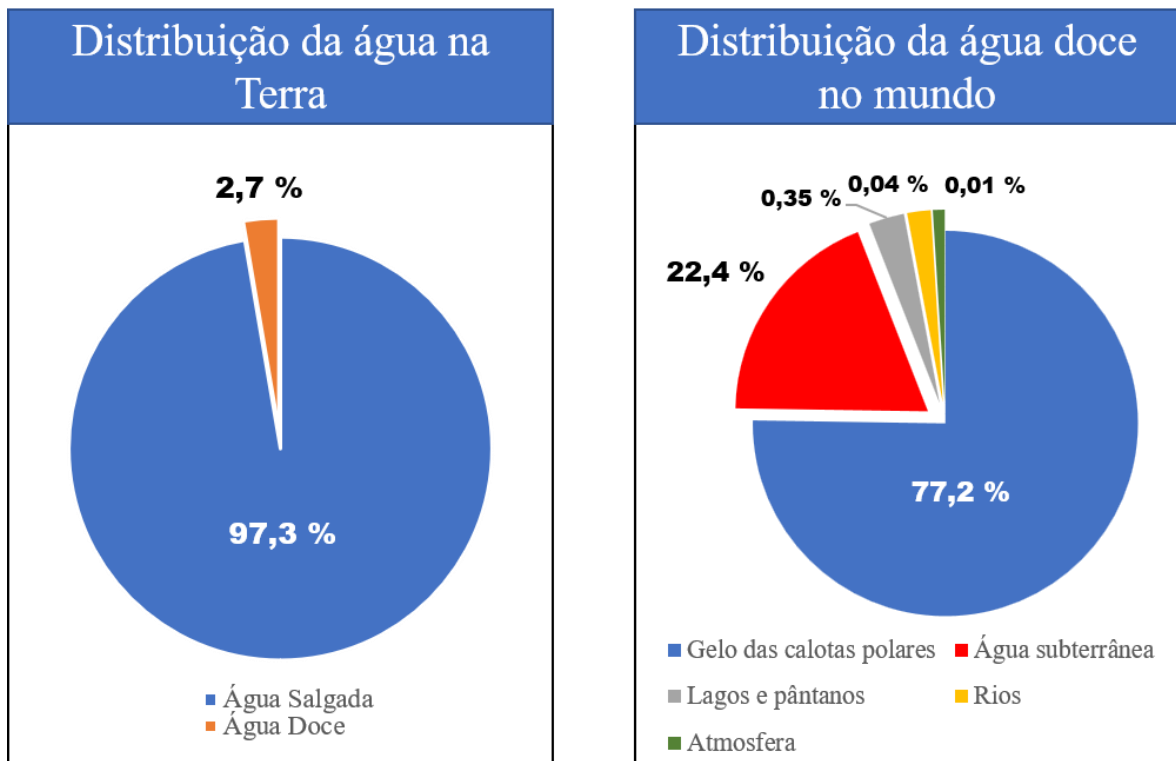
Figura 1: Distribuição da água em subsuperfície



Fonte: Teixeira et al. (2000).

Esses recursos naturais são importantes para os ecossistemas aquáticos, economia e para atender a necessidade de água potável nas cidades e nas áreas rurais. A água doce representa 2,7 % da água do planeta e grande parte se encontra congelada em calotas polares, seguido das águas subterrâneas (Figura 2) (WORLD WILDLIFE FUND - WWF – BRASIL, 2006).

Figura 2: Distribuição da água no planeta e da água doce no mundo



Fonte: Adaptado de WWF – BRASIL (2006).

Essas águas formam os aquíferos, que são definidos como corpos hídricos com capacidade de acumular e transmitir água através dos seus poros, fissuras ou espaços resultantes da dissolução e carreamento de materiais rochosos (CONAMA n°396/08).

### 3.1.1. Os riscos às águas subterrâneas

As águas subterrâneas estão submetidos a diversos riscos, por exemplo, diminuição da reserva de água, poluição do aquífero, contaminação do manancial, contaminação natural e intrusão salina (Quadro 1). O bombeamento das águas subterrâneas através dos poços causa os chamados cones de rebaixamento e quando há uma excessiva retirada da água, excedendo a capacidade de recarga, existe uma queda dos níveis de água subterrânea e a redução da reserva hídrica (FOSTER et al., 2002).

Quadro 1: Problemas relacionados com a contaminação e/ou poluição das águas subterrâneas

<b>Tipo de problema</b>	<b>Causas fundamentais</b>	<b>Contaminantes</b>
<b>Poluição do aquífero</b>	Proteção inadequada dos aquíferos vulneráveis às descargas antrópicas e lixiviados das atividades urbanas, industriais e agricultura	Patogênicos, nitrato ou amônia, cloreto, sulfato, boro, arsênio, metais potencialmente tóxicos, carbonos orgânicos dissolvidos, hidrocarbonetos aromáticos e halogenados e certos pesticidas
<b>Contaminação dos mananciais</b>	Design ou construção inadequada, permitindo a entrada direta de águas superficiais contaminadas ou águas subterrâneas rasas	Principalmente patogênicos
<b>Intrusão salina</b>	Águas subterrâneas salinas e algumas vezes poluídas são induzidas a fluírem em direção aos aquíferos de águas doces devido a elevadas captações de água	Principalmente cloreto de sódio, mas pode incluir também contaminações causadas pelo homem
<b>Contaminação natural</b>	Relacionado com a evolução química das águas subterrâneas e dos minerais do solo em contato com a água	Principalmente ferro e fluoreto solúvel, as vezes sulfato de magnésio, arsênio, manganês, selênio, e outras espécies inorgânicas

Fonte: Adaptado de Foster et al. (2002).

### 3.1.2. Poluição/Contaminação dos aquíferos

Os termos poluição e contaminação são usados como sinônimos, porém possuem diferenças conceituais. Segundo Nass (2002), poluição é entendido como uma alteração ecológica causada pelo ser humano, levando a consequências que podem afetar, direta ou indiretamente, os recursos naturais, atividades econômicas e o bem-estar dos seres vivos. Já a contaminação é a presença de seres patogênicos ou substâncias nocivas ao ser humano, não sendo considerada uma forma de poluição caso não tenha uma alteração das relações ecológicas.

A Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981, define poluição como a degradação da qualidade ambiental causada pelas atividades que direta ou indiretamente: prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população; criem condições adversas às atividades sociais e econômicas; afetem desfavoravelmente a biota; modifiquem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente; e lancem matérias ou energias em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos. Essa definição está diretamente ligada a degradação ambiental. Assim, nessa pesquisa os termos poluição e contaminação serão empregados de acordo com a definição de Nass (2002).

As fontes de poluição das águas subterrâneas podem ser classificadas pelo tipo de atividade: urbana, industrial, rural e de mineração. Dentro da atividade urbana, as fontes de poluição podem ser efluentes de fossas negras, sépticas mal construídas, lixões, aterros sem a devida impermeabilização do solo, vazamento na estação de tratamento de efluentes, infiltração no subsolo, vazamento de tanques, tubulações subterrâneas e entre outros (IRITANI; EZAKI, 2008).

Algumas indústrias acabam realizando lançamentos irregulares de seus efluentes, dispondo os seus resíduos de forma inadequada ou não fiscalizando regularmente as suas lagoas de efluentes, assim acabam contaminando a água subterrânea em áreas industriais. Nas áreas rurais, a utilização de fertilizantes e pesticidas nas plantações acabam sendo a principal fonte de contaminação/poluição, uma vez que estes produtos infiltram no solo junto com a água da irrigação ou pluvial até atingirem os aquíferos (IRITANI; EZAKI, 2008).

Nas atividades de mineração, a principal fonte de contaminação/poluição se deve à disposição inadequada dos seus resíduos, áreas de minas abandonadas e áreas onde estão localizadas as usinas de beneficiamento e fundição.

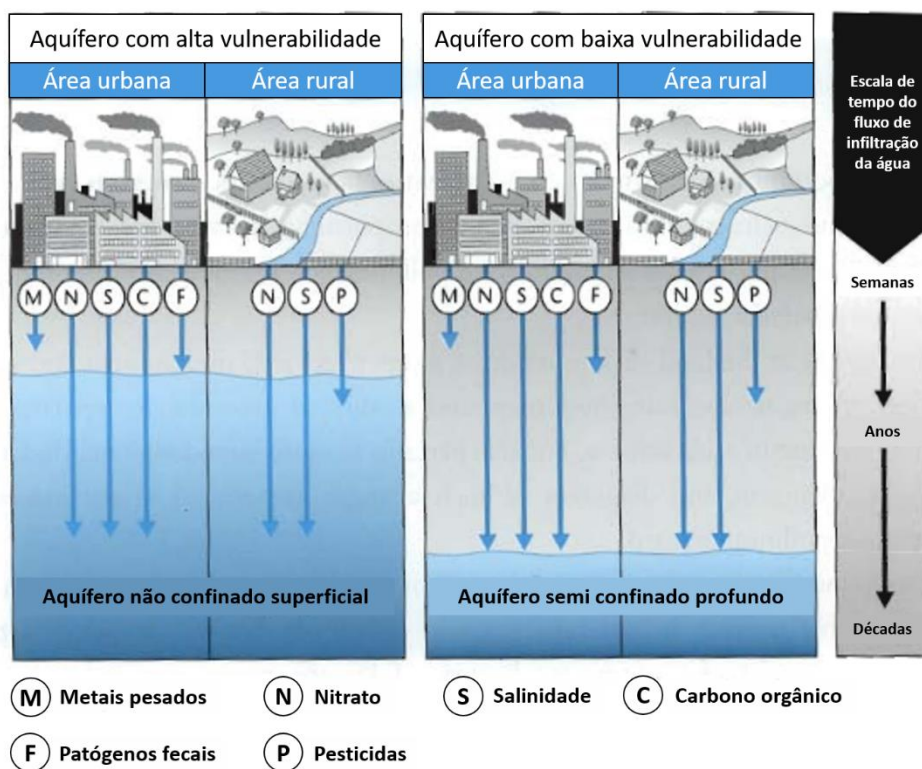
Cada uma das atividades anteriormente citadas pode gerar diferentes tipos de contaminantes (Quadro 2). O conhecimento do tipo de contaminante permite calcular o tempo que os mesmos levam para alcançar a água subterrânea, uma vez que cada contaminante possui uma velocidade de migração diferente no solo (Figura 3).

Quadro 2: Fonte de contaminação e seus respectivos contaminantes

Fonte da Contaminação	Tipo de contaminante
Agropecuária	Nitratos, amônia, pesticida, fezes de animais
Indústrias metalúrgicas	Tricloroetileno, tetracloroetileno, hidrocarbonetos halogenados, fenols, metais pesados, cianeto
Mineração metalúrgica e de carvão	Ácido, vários metais potencialmente tóxicos, ferro, sulfatos
Disposição de resíduos sólidos	Amônia, hidrocarbonetos halogenados, sais, metais potencialmente tóxicos
Saneamento	Nitrato, hidrocarbonetos halogenados, microrganismos

Fonte: Adaptado de Foster et al. (2002).

Figura 3: Tempo de escoamento de diferentes contaminantes no solo



Fonte: Adaptado de Foster et al. (2002).

Devido aos problemas que os contaminantes podem causar para o ambiente e saúde humana, foram criadas legislações que determinam seus valores orientadores, ou seja, concentrações químicas que fornecem orientações sobre a qualidade e as alterações do solo e da água subterrânea. Dentre os valores orientadores estão três classificações: (i) Valor de

Referência de Qualidade (VRQ); (ii) Valor de Prevenção (VP); e (iii) Valor de Investigação (VI) (BRASIL, 2009).

O VRQ é a concentração de uma substância que determina a qualidade do solo, sendo realizada através de análises físico-químicas de amostras de diferentes tipos de solo. O VP é a concentração máxima de uma substância, em que o solo ainda seja capaz de realizar as suas principais funções. Já o VI é o único valor que orienta a qualidade do solo e água subterrânea, em que há riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana caso ultrapasse a concentração definida (BRASIL, 2009).

### 3.1.3. Contaminação da água subterrânea no Estado de São Paulo

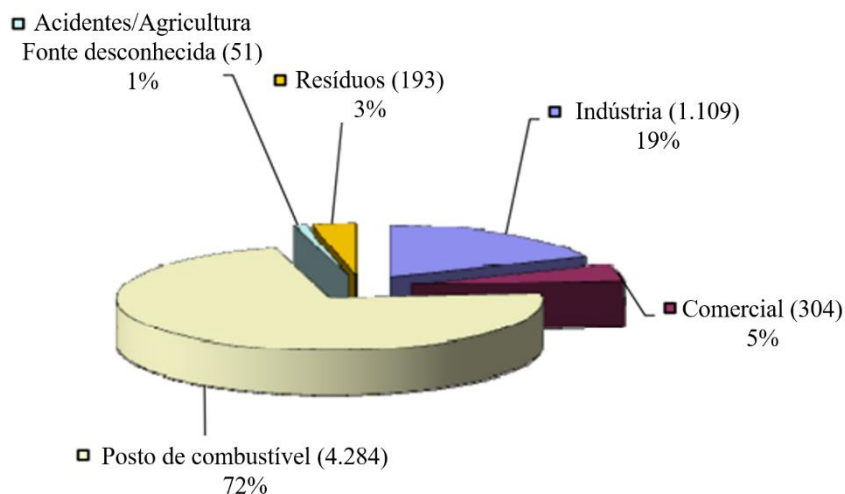
A CETESB realiza anualmente relatórios sobre as áreas contaminadas e reabilitadas em todo o território do Estado de São Paulo. Em 2017 foram contatadas 5.942 áreas contaminadas e reabilitadas no Estado, considerando o solo superficial, subsolo, águas superficiais e subterrâneas, sedimentos, ar e biota como meios impactados. A região com a maior quantidade de áreas foi o município de São Paulo com 2.148 áreas, representando 36,00% do total e a principal fonte de contaminação do Estado são os postos de combustíveis com 4.284 áreas, 72,00% do total (Quadro 3 e Figura 4).

Quadro 3: Áreas Contaminadas e Reabilitadas no Estado de São Paulo – dezembro de 2017

Região	Atividade					Total
	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de Combustíveis	Acidentes/ Desconhecida/ Agricultura	
São Paulo	110	389	57	1.579	13	2.148
RMSP – excluindo São Paulo	56	282	34	649	12	1.033
Interior	99	326	70	1.569	21	2.085
Litoral	34	46	26	273	4	383
Valo do Paraíba	5	66	6	214	2	293
<b>Total</b>	304	1.109	193	4.284	52	5.942

Fonte: Adaptado de CETESB (2017).

Figura 4: Distribuição por atividade das áreas contaminadas – dezembro de 2017



Fonte: CETESB (2017).

Em 2009, a CETESB realizou estudos no Conjunto Habitacional (COHAB) de Heliópolis, localizado no município de São Paulo, e identificou a presença de elevadas concentrações de metano em diversos pontos e contaminação da água subterrânea por metais, benzeno, cloreto de vinila, isopropilbenzeno, xilenos, antraceno, naftaleno, fluoranteno e fenantreno (CETESB, 2013a).

Uma avaliação de risco à saúde humana foi realizada, levando em consideração a contaminação através da inalação dos vapores de compostos e ingestão da água subterrânea. No primeiro modo de contaminação foi identificado que alguns indicativos estavam superiores aos valores máximos aceitáveis definidos pela CETESB, por exemplo, naftaleno, isopropilbenzeno e xilenos. Em relação a ingestão da água subterrânea, foram identificadas nos pontos de contaminação que as seguintes substâncias estavam acima ao máximo aceitável pela CETESB: benzeno, cloreto de vinila, clorometano (carcinogênicos), alumínio, antimônio, boro, ferro, manganês, molibdênio, fenantreno, naftaleno, isopropilbenzeno e xileno (CETESB, 2013a).

Outro caso analisado pela CETESB foi no Bairro de Jurubatuba, zona sul do município de São Paulo, a partir de 2001. O local possui uma forte vocação industrial, principalmente do setor químico e metalúrgico. Entre 2002 e 2003, a CETESB realizou amostragem de águas subterrâneas devido as altas concentrações de contaminantes e de que a pluma de contaminação estava mais dispersa, havendo a possibilidade de contaminação das camadas mais profundas dos aquíferos (CETESB, 2013b). As campanhas de amostragem nos poços mostraram um

resultado positivo para a contaminação da área, sendo concluída que era mais de uma fonte de contaminação. Os principais contaminantes identificados nas análises foram os solventes halogenados cis-1,2-dicloroetano, tetracloroetano, tricloroetano e cloreto de vinila (CETESB, 2013b).

Oliveira e Pasqual (2004) realizaram um estudo em um aterro sanitário do município de Botucatu (SP) e os resultados demonstraram que as águas subterrâneas provenientes do Aquífero Botucatu estavam contaminadas pelos metais potencialmente tóxicos: Cd e Pb. Além disso, seu estudo determinou que o solo estava contaminado por Cd, Pb e Cromo (Cr) e em concentrações mais elevadas em relação as águas subterrâneas, comprovando que o solo serviu como atenuador da poluição da água subterrânea.

Outro exemplo de contaminação por esses metais é demonstrado por Piai et al. (2006), em que realizaram estudos em um aterro sanitário do município de Ribeirão Preto (SP), analisando poços a montante e jusante. Os ensaios realizados detectaram concentrações acima do valor permitido pela Portaria MS nº 518/2004, dentre os elementos, destaca-se, o Al, manganês (Mn), Pb e selênio (Se), nos poços a montante e os metais potencialmente tóxicos Mn e Pb à jusante do aterro sanitário.

Um estudo realizado por Pinto (2010) no bairro Jd. Wenzel em Rio Claro, interior de São Paulo, constatou a contaminação da água subterrânea pelos seguintes metais potencialmente tóxicos: Pb, Cd e boro (B), sendo encontradas concentrações até dez vezes acima do limite permitido pela legislação brasileira. Em seu trabalho foi comprovado que a fonte de contaminação é a disposição inadequada de resíduos de construção civil no aterro, sendo que as cerâmicas vitrificadas e as fibras de vidro eram os principais responsáveis pela contaminação.

### **3.2. Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos**

Os metais potencialmente tóxicos são encontrados naturalmente no ambiente, estando presente nas rochas e sedimentos. Porém, as atividades antrópicas acabam contribuindo para o aumento das suas concentrações no solo, por exemplo, através de emissões industriais, mineração, fertilizantes, efluentes urbanos, dejetos de animais e biossólidos (AGUIAR; NOVAES; GUARINO, 2002).

Os metais potencialmente tóxicos são classificados de acordo com as funções biológicas desempenhadas, sendo assim, denominados como essenciais e não essenciais (BAILEY et al., 1999; WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO, 2011).

Os metais são considerados essenciais para um organismo quando a redução da sua exposição até certo limite resulta na diminuição consistentemente de uma importante função fisiológica ou quando o elemento faz parte de uma estrutura orgânica que possui uma função vital ao organismo, porém, em concentrações elevadas, pode acabar causando danos celulares e nos tecidos, resultando em uma variedade de efeitos adversos e doenças humanas. Já os não essenciais, normalmente são tóxicos, uma vez que não possuem funções biológicas (WHO, 1996; LAVRADAS, 2012).

Os estudos envolvendo metais potencialmente tóxicos são importantes, uma vez que esses metais não são biodegradáveis e apresentam a tendência de se acumularem nos organismos.

Existem estudos referentes à variação das concentrações dos metais potencialmente tóxicos ao longo do perfil dos solos e como eles são distribuídos nas bacias hidrográficas. Porém, no Brasil, a quantidade desses estudos é pequena, enquanto que em outros países são utilizados como ferramentas para o auxílio na elaboração de legislações, tendo sempre em vista a proteção do meio ambiente e a saúde pública (SILVA, 2013).

A CETESB definiu para o Estado de São Paulo os valores orientadores de alguns elementos inorgânicos para o solo e água subterrânea, estes estão listados no Quadro 4.

Quadro 4: Valores Orientadores para Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo

Substância	Solo (mg kg <sup>-1</sup> massa seca)					Água Subterrânea (µg. L <sup>-1</sup> )
	Valor de Referência Qualidade	Valor de Prevenção	Valor de Intervenção (VI)			
	(VRQ)	(VP)	Agrícola	Residencial	Industrial	VI
Antimônio	<0,5	2	5	10	25	5
Arsênio	3,5	15	35	55	150	10
Bário	75	120	500	1.300	7.300	700
Boro	-	-	-	-	-	2.400
Cádmio	<0,5	1,3	3,6	14	160	5
Chumbo	17	72	150	240	4.400	10
Cobalto	13	25	35	65	90	70
Cobre	35	60	760	2.100	10.000	2.000
Crômio Total	40	75	150	300	400	50
Crômio hexavalente	-	-	0,4	3,2	10	-
Mercurio	0,05	0,5	1,2	0,9	7	1
Molibdênio	<4	5	11	29	180	30
Níquel	13	30	190	480	3.800	70
Nitrato (como N)	-	-	-	-	-	10.000
Prata	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	0,25	1,2	24	81	640	10
Zinco	60	86	1.900	7.000	10.000	1.800

Fonte: Adaptado de CETESB (2014).

### 3.2.1. Cádmio (Cd)

O Cd é um metal que pertence ao grupo IIB da Tabela Periódica junto com o Zn e mercúrio (Hg). O seu número atômico é igual a 48 e a sua massa atômica relativa é igual a 112,41. O estado de valência da maioria dos componentes químicos com o Cd é +2, porém ele pode apresentar uma valência igual a +1 ao formar íons complexos, como: CdCl<sup>+</sup>, CdOH<sup>+</sup>, CdHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, CdCl<sub>3</sub><sup>-</sup>, CdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cd(OH)<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cd(OH)<sub>4</sub><sup>2-</sup> e quelatos orgânicos. Em ótimas condições de oxidação o Cd forma minerais como CdO e CdCO<sub>3</sub>, além de se acumular em depósitos de fosfatos e biólitos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

As abundâncias relativas dos oito isótopos do Cd que ocorrem naturalmente são: <sup>106</sup>Cd (1,22%), <sup>108</sup>Cd (0,88%), <sup>110</sup>Cd (12,39%), <sup>111</sup>Cd (12,75%), <sup>112</sup>Cd (24,07%), <sup>113</sup>Cd (12,26%), <sup>114</sup>Cd (28,86%) e <sup>116</sup>Cd (7,58%) (INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC, 1993).

O Cd possui uma pressão de vapor relativamente alta, a 218 °C apresenta 0,001 mmHg (0,133 Pa); a 392 °C, 1 mmHg (133,3 Pa); e a 611 °C a pressão é igual a 100 mmHg (13,3 kPa). Ao entrar em contato com gases reativos ou vapores, por exemplo, oxigênio (O<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), vapor d'água, dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), óxido sulfúrico (SO<sub>3</sub>) ou cloreto de hidrogênio (HCl), o Cd reage, formando óxido de cádmio (CdO), carbonato de cádmio (CdCO<sub>3</sub>), hidróxido de cádmio (Cd(OH)<sub>2</sub>), sulfito de cádmio (CdSO<sub>3</sub>), sulfato de cádmio (CdSO<sub>4</sub>) e cloreto de cádmio (CdCl<sub>2</sub>), respectivamente (IARC, 1993).

O Cd ocorre naturalmente na crosta terrestre e na água do oceano, sendo normalmente encontrado associado com outros metais, por exemplo, Zn, Cu e Pb, na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos (IARC, 2012). A concentração de Cd não ultrapassa 0,3 ppm nas rochas sedimentares e magmáticas, além de ser normalmente encontrado concentrado em depósitos de xistos e argilas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Nos solos e sedimentos há uma variação das concentrações de Cd, sendo encontrado de 0,03 a 1 mg kg<sup>-1</sup>, em sedimentos marinhos, até 5 mg kg<sup>-1</sup>, nos sedimentos de rios e lagos (NORDIC COUNCIL OF MINISTER, 2003<sup>1</sup> *apud* IARC, 2012). Porém, a quantidade média de Cd no solo é igual a 0,102 mg kg<sup>-1</sup> (WEDEPOHL, 1995<sup>2</sup> *apud* KASEMODEL, 2017), podendo permanecer biodisponível no meio por muitos anos, sendo que o seu tempo de meia vida pode variar entre 10 e 40 anos (FERNANDES; MAINIER, 2014).

A liberação natural do Cd na atmosfera ocorre através das atividades vulcânicas, erosão de rochas sedimentares e fosfáticas e por incêndios florestais. Já as suas fontes antrópicas podem estar associadas a atividades de mineração, produção, consumo e disposição de produtos que utilizam o Cd na composição, por exemplo, de baterias de níquel-cádmio, recobrimento de produtos ferrosos e não-ferrosos, entre outros (CETESB, 2012).

A disposição inadequada de materiais contendo Cd pode favorecer a contaminação do solo e, conseqüentemente, da água subterrânea. Um exemplo comum pode ser a disposição de baterias junto com os resíduos sólidos urbanos, indo diretamente para os aterros. Em casos em que o aterro não se encontra devidamente impermeabilizado, o lixiviado liberado pela bateria pode infiltrar no solo.

Outra fonte antrópica determinada pela CETESB (2012) é a considerada como “inadvertidas”, onde o Cd está naturalmente presente no material processado ou consumido, por exemplo, em ligas de Zn, Pb e Cu, combustíveis fósseis, cimento e fertilizante fosfatados.

---

<sup>1</sup> NORDIC COUNCIL OF MINISTERS. Cadmiun Review. Report No. 1, Issue No. 4. 2003.

<sup>2</sup> WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 59, p. 1217-1232, 1995.

A quantidade de Cd presente nos fertilizantes varia de acordo com a origem da rocha fosfática utilizada, variando em cada país (Quadro 5), sendo encontradas pequenas quantidades e teores elevados, por exemplo, África do Sul e USA (oeste), respectivamente.

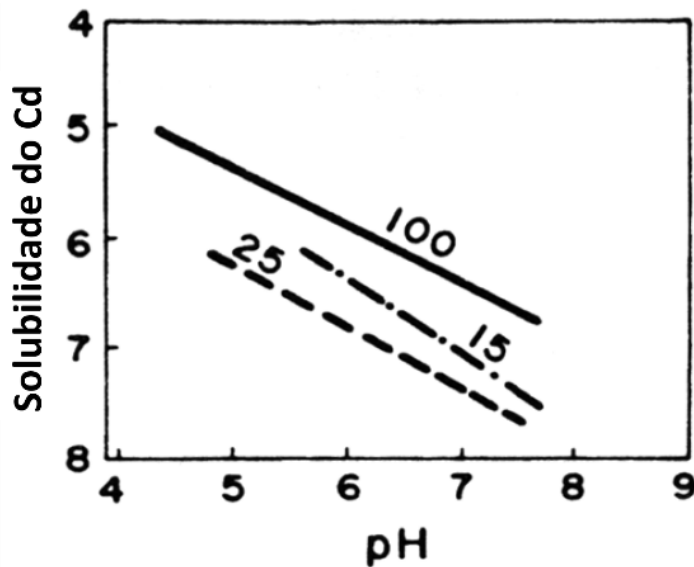
Quadro 5: Concentração de Cd em rocha fosfática de acordo com a sua origem

<b>Origem</b>	<b>Teor de Cd (mg. kg<sup>-1</sup>)</b>
África do Sul	4
China	5
Síria	5
Austrália	7
México	8
Egito	9
Peru	11
Israel	12
Marrocos	24
Tunísia	38
Carolina do Norte	47
Senegal	90
Nauru	100
USA (oeste)	60 - 340

Fonte: McLaughlin e Singh (1999).

O Cd nos solos é influenciado pelo pH, em que a solubilidade vai diminuindo conforme o meio vai se tornando mais alcalino (Figura 5). Em pH entre 4,5 a 5,5 há uma alta mobilidade do Cd, sendo controlada pela matéria orgânica e sesquióxidos. A adsorção do Cd é conhecida por ser rápida e o solo possui alta afinidade com o Cd em pH igual a 6, sendo que em pH entre intervalos de 4 a 7,7 a capacidade de adsorção do solo aumenta, aproximadamente, 3 vezes para cada unidade de pH (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Figura 5: Solubilidade do  $\text{Cd}^{2+}$  nos solos em função do pH. Equilíbrio com 15, 25 e 100  $\mu\text{g}$  Cd para 2 g de solo



Fonte: Adaptado de Kabata-Pendias e Pendias (2001).

O Cd é um metal não essencial e um dos principais metais ecotóxicos, exibindo efeitos desfavoráveis na atividade biológica do solo, metabolismo das plantas e na saúde dos humanos e animais (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Os diferentes modos como o ser humano se expõe ao Cd podem afetar a saúde de maneira distinta, uma vez que há uma influência na absorção e na distribuição do metal pelo corpo (ATSDR, 2012).

O cigarro é uma importante fonte de contaminação para as pessoas fumantes, uma vez que a folha de tabaco acumula naturalmente uma grande quantidade de Cd. Os fumantes são expostos a aproximadamente 1,7  $\mu\text{g}$  de Cd por cigarro e 10% é inalado quando ele fuma (MORROW, 2001). Já as não fumantes são expostas através da ingestão de alimentos e bebidas contaminadas, inalação do ar, exposição a solos contaminados, entre outros (IARC, 2012).

A exposição através da inalação pode levar ao comprometimento do funcionamento dos pulmões e até a morte. A ingestão de alimentos e bebidas contaminadas influenciam nas atividades desempenhadas pelo estômago e rins, além de tornar os ossos mais frágeis e fáceis de serem quebrados (ATSDR, 2012).

Outro efeito na saúde humana é a ocorrência de câncer, por exemplo, relatos de casos de trabalhadores que inalaram partículas de Cd e, em consequência, tiveram câncer de pulmão. Algumas agências e departamentos internacionais chegaram a conclusões sobre o Cd ser cancerígeno, como o *Department of Health and Human Services* (DHHS) dos Estados Unidos,

que concluíram que o Cd e componentes contendo Cd são cancerígenos ao ser humano; e o *International Agency for Research on Cancer* (IARC), que classificou o Cd como carcinogênico (Grupo 1); e a *Environmental Protection Agency* (EPA) qualificou como um provável elemento carcinogênico por inalação (Grupo B1) para as pessoa (ATSDR, 2012).

A quantidade de Cd permitido pelas legislações brasileiras no solo, água potável, água subterrânea, águas doces, águas salinas e águas salobras estão listados no Quadro 6. De acordo com WHO (2010) é admissível ingerir mensalmente cerca de 25 µg de cádmio/kg de massa corporal. Porém, dados demonstram que não há tratamento para intoxicação crônica de Cd, sendo que a sua toxicidade é elevada na presença de Zn, Cu e Se (TRAMONTINA, 2003).

Quadro 6: Valores orientadores para o Cd no meio ambiente

Meio	Concentração	Comentário	Referência
Solo	1,3 mg kg <sup>-1</sup> * 3 mg kg <sup>-1</sup> * 8 mg kg <sup>-1</sup> * 20 mg kg <sup>-1</sup> *	Valor de prevenção VI cenário agrícola- APMax VI cenário residencial VI cenário industrial	CONAMA 420/2009 <sup>3</sup>
Água potável	0,005 mg L <sup>-1</sup>	Padrão de potabilidade	PORTARIA 2914/2011 <sup>4</sup>
Água subterrânea	5 µg L <sup>-1</sup> 50 µg L <sup>-1</sup> 10 µg L <sup>-1</sup> 5 µg L <sup>-1</sup>	VMP (consumo humano) VMP (dessedentação de animais) VMP (irrigação) VMP (recreação)	CONAMA 396/2008 <sup>5</sup>
Águas doces	0,001 mg L <sup>-1</sup> 0,001 mg L <sup>-1</sup>	VM (classes 1 e 2) VM (classe 3)	CONAMA 357/2005 <sup>6</sup>
Águas salinas	0,005 mg L <sup>-1</sup> 0,04 mg L <sup>-1</sup>	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005
Águas salobras	0,005 mg L <sup>-1</sup> 0,04 mg L <sup>-1</sup>	VM (classe 1) VM (classe 2)	CONAMA 357/2005

\* = massa seca; APMax = Área de Proteção Máxima; VI = Valor de Investigação; VMP = Valor Máximo Permitido; VM = Valor Máximo; LMT = Limite Máximo de Tolerância

Fonte: CETESB (2012).

### 3.3.Barreiras Reativas Permeáveis

A Barreira Reativa Permeável (BRP), do inglês *Permeable Reactive Barrier*, é um método de tratamento *in situ*, onde há a colocação de materiais reativos no subsolo com a intenção de interceptar a pluma contaminada, promovendo o seu fluxo através do meio reativo, e transformando os contaminantes em formas ambientalmente aceitáveis. As BRPs são

<sup>3</sup> BRASIL. Resolução CONAMA n° 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, DF, 2009.

<sup>4</sup> BRASIL. Portaria n° 2.914, de 12 de dezembro de 2011. Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Brasília, DF, 2011.

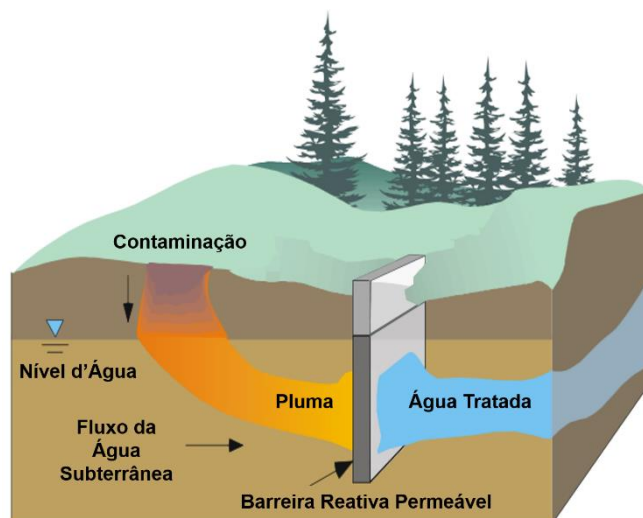
<sup>5</sup> BRASIL. Resolução CONAMA n° 396, de 03 de abril de 2008. Dispõe sobre a classificação e diretrizes ambientais para o enquadramento das águas subterrâneas e dá outras providências. Brasília, DF, 2008.

<sup>6</sup> BRASIL. Resolução CONAMA n° 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 2005.

construídas para serem mais permeáveis em relação ao solo do local, com o intuito de causar a menor mudança na hidrologia subterrânea, onde o contaminante será tratado enquanto a água do aquífero continua o seu fluxo (EPA, 1998; INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL - ITRC, 2005).

Na Figura 6 é possível observar o modelo esquemático de uma barreira reativa permeável. O objetivo da BRP é de imobilizar ou transformar o contaminante, através de processos físicos, químicos ou biológicos. A jusante da barreira, o contaminante se encontra com concentrações mais toleráveis, menos tóxicos e em melhores condições de serem biodegradáveis.

Figura 6: Esquema da Barreira Reativa Permeável



Fonte: Adaptado de EPA, 1998.

Assim como qualquer outro método, este tratamento possui as suas vantagens e desvantagens. Um aspecto importante a ser levado em conta é um estudo preliminar sobre a viabilidade da instalação da barreira no sítio, uma vez que a presença de rochas poderia impedir a implementação das barreiras ou aumenta o custo de instalação.

No Quadro 7 é apresentada uma comparação entre as vantagens e desvantagens entre o Pump and Treat (um tratamento *ex situ*) com a BRP (um tratamento *in situ*). De acordo com McCutcheon (1996)<sup>7</sup> *apud* Gusmão (1999), o custo total do tratamento da pluma de contaminação utilizando as barreiras reativas é cerca de 50% do custo da *pump and treat*.

<sup>7</sup> McCUTCHEON, S. When toxics meet metal. Civil Engineering. ASCE. p.44-48. 1996.

Quadro 7: Comparação das vantagens e desvantagens entre tratamentos *ex situ* e *in situ*

	<b>Pump and Treat</b>	<b>Barreira reativa permeável</b>
<b>Vantagens</b>	<p>Menor custo de instalação</p> <p>Flexibilização do projeto, em que os poços podem ser adicionados posteriormente</p> <p>Os poços de extração da água subterrânea podem ser utilizados para o monitoramento da tecnologia</p> <p>Maior controle do tratamento</p> <p>Trata uma grande variedade de contaminantes dissolvidos</p> <p>Os métodos disponíveis para tratamento de efluentes podem ser utilizados para tratar a água bombeada</p> <p>A água tratada pode ser utilizada para a recarga do aquífero</p> <p>Evita a migração de plumas de contaminação para áreas de abastecimento potável em rios, lagos, etc</p>	<p>Baixo custo de operação, manutenção e limpeza</p> <p>Não necessita de fornecimento contínuo de energia (tratamento passivo)</p> <p>Não necessita de área na superfície</p> <p>Não há perda da água subterrânea</p> <p>Permite o tratamento de uma grande variedade de contaminantes (orgânicos, inorgânicos e radionuclídeos)</p> <p>Menor exposição para os contaminantes</p> <p>Tempo de operação pode ser de décadas</p>
<b>Desvantagens</b>	<p>Elevado custo de operação, manutenção e monitoramento</p> <p>O tempo de operação pode ser excessivamente longo</p> <p>É praticamente impossível a completa remoção dos contaminantes</p> <p>Necessita de contínuo fornecimento de energia para a operação do sistema</p> <p>Necessita de área para o tratamento na superfície</p> <p>Geralmente só é eficiente quando utilizada em conjunto com outras técnicas</p> <p>Pode levar problemas técnicos e legais na descarga da água</p>	<p>Elevado custo de instalação</p> <p>Caracterização do solo é mais complexa</p> <p>Presença de grandes rochas no solo pode ser um problema durante a construção</p> <p>Pode ser necessária a troca do material reativo após um certo período de operação</p> <p>O tempo de operação pode ser excessivamente longo</p> <p>Pode haver obstrução da barreira devido à precipitação de substâncias inorgânicas ou micro-organismos</p> <p>Quando ocorre chuvas incomuns ou entupimento dos poros da barreira, a pluma pode optar por caminhos preferenciais, sem passar através da barreira</p>

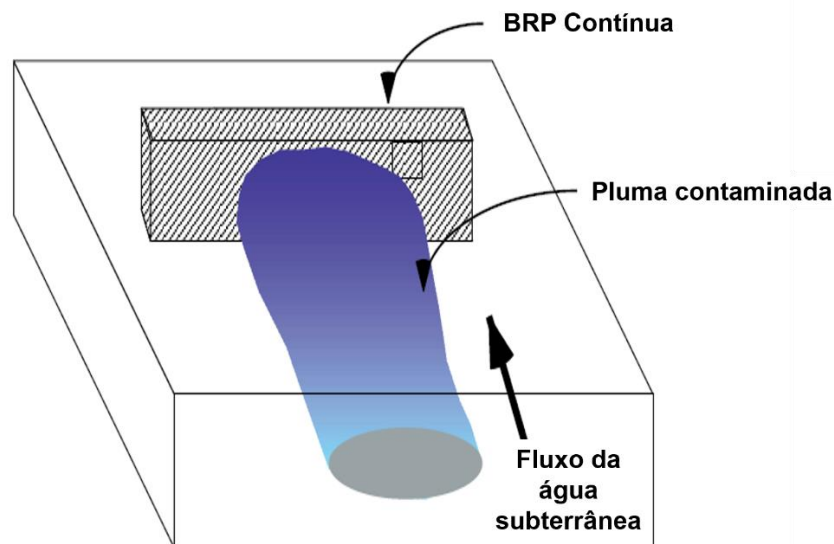
Fonte: Adaptado de Mccutcheon (1996) *apud* Gusmão (1999); Bronstein (2005); Tavares (2013).

### 3.3.1. Tipos de BRP

Os principais tipos utilizados são as BRP de parede contínua e o funil e portão (do inglês *Funnel and gate*), sendo que a escolha do tamanho da BRP depende do tempo de residência necessário da pluma contaminada para alcançar o nível de tratamento requerido (EPA, 1998).

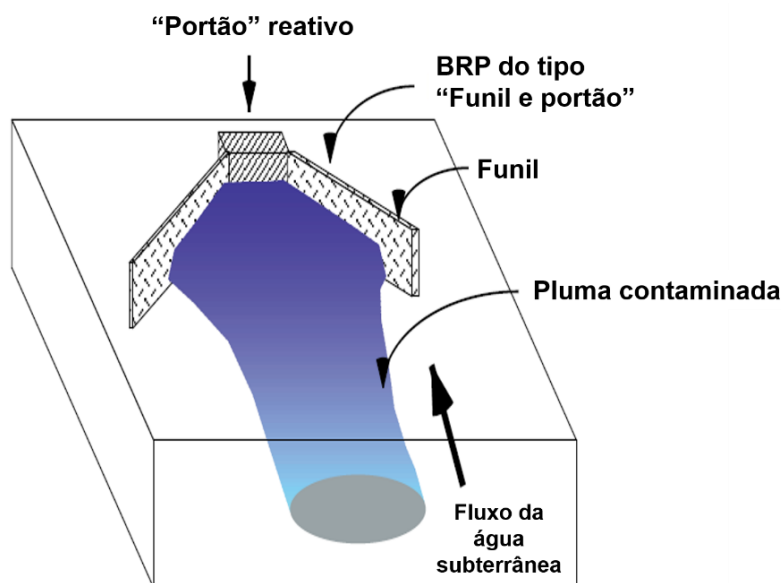
A barreira contínua (Figura 7) é a mais utilizada e ela deve ser grande o suficiente para que toda a pluma de contaminação passe no seu interior, com o material reativo sendo distribuído por toda a sua extensão. Este tipo causa o menor impacto possível no fluxo da água subterrânea, sendo construído principalmente com materiais permeáveis.

Figura 7: Esquema da BRP contínua



Fonte: Adaptado de EPA (1998).

As BRP do tipo *Funnel and gate* (Figura 8) são utilizadas nos casos em que a pluma de contaminação é muito larga ou profunda, sendo colocadas paredes verticais de baixa permeabilidade para direcionar a água subterrânea em direção da zona de tratamento. O redirecionamento do fluxo em apenas uma direção pode acabar aumentando a velocidade de fluxo (ITRC, 2011). As paredes que funcionam como funil precisam ser projetadas para não permitirem que a pluma se mova em outras direções que não sejam para a zona de tratamento.

Figura 8: Esquema da BRP do tipo *Funnel and gate*

Fonte: Adaptado de EPA (1998).

### 3.4. Tipos de materiais reativos

A escolha do material reativo é muito importante e devem ser escolhidos aqueles que apresentarem uma reatividade por um período longo de tempo. As BRP são projetadas com o objetivo de permanecerem efetivas enquanto houver presença de contaminantes, ou seja, o material reativo deve ser escolhido pensando na vida útil do sistema, onde deverá ser compatível com a retenção dos contaminantes da pluma.

O material ainda precisa ter um tempo de reatividade e permeabilidade longa para que atue na adsorção das fontes secundárias. É importante levar isso em conta, uma vez que depois da BRP estar instalada, são muito caras a extração e a recolocação do meio reativo. Porém, se os estudos anteriores já comprovarem que a vida útil do material é menor do que o tempo de retenção, é possível que a BRP seja projetada de tal modo que permita a troca.

Segundo Blowes et al. (1995); Gavaskar et al. (1998)<sup>8</sup> *apud* Gusmão (1999), Bronstein (2005) e EPA (2005), o material reativo possui algumas características fundamentais para o seu bom desempenho e que devem ser observadas na determinação do dimensionamento da BRP. O tempo de residência da pluma e o tamanho da barreira são determinados pela constante de equilíbrio e taxa de reação entre o material reativo e o contaminante, sendo que ele deve ser

<sup>8</sup> GAVASKAR, A. R.; GUPTA, N.; SASS, B. M.; JANOSY, R. J.; O'SULLIVAN, D. Permeable Barrier for Groundwater Remediation. Battelle Press, Columbus. 176p. 1998.

suficientemente reativo para promover reações químicas em um período não muito longo (EPA, 2005). A reação deve ser completa, melhorando o tratamento da água subterrânea e não havendo a formação de subprodutos, os quais podem ser mais nocivos.

A permeabilidade do material precisa ser igual ou maior do que a do aquífero para que não haja restrições no fluxo da água subterrânea. Segundo Blowes et al. (1995); Gavaskar et al. (1998) *apud* Gusmão (1999), a reatividade é inversamente proporcional ao tamanho das partículas, enquanto que a permeabilidade é diretamente proporcional. Além disso, as partículas do material precisam ser parecidas com a do solo para que cause o mínimo de impacto no fluxo da água.

É importante que o material reativo não lance contaminantes adicionais e que esteja disponível em larga escala por um preço acessível para que seja traçada uma estratégia eficiente em relação ao custo e eficiência da remediação (EPA, 2005). O material reativo deve ser escolhido primeiramente de acordo com a natureza da contaminação, seguido do processo de remediação que ocorrerá no contato do material com a pluma contaminada. No Quadro 8 estão listados alguns materiais reativos clássicos utilizados e o tipo de processo que está envolvido na remediação.

Quadro 8: Alguns dos materiais reativos utilizados para remediação de metais e radionuclídeos

<b>Material Reativo</b>	<b>Processo Geoquímico</b>
Carbono Ativado	Adsorção
Oxidróxido de Ferro Amorfo	Adsorção
Resina de Troca Iônica	Adsorção
Ferro de Valência Nula	Redução e precipitação
Calcário	Precipitação
Apatita	Precipitação
Ditionito de Sódio	Redução e precipitação
Bactérias Redutoras de Sulfato	Degradação Microbiana
Zeólitas	Adsorção
Areia/Camada de Cascalho + Nutriente + Oxigênio	Promove a Degradação Microbiana

Fonte: EPA (2005).

Nas últimas décadas estão sendo realizados estudos sobre a capacidade de materiais orgânicos, sendo promissoras as suas utilizações na remediação de solos contaminados por metais potencialmente tóxicos, por exemplo, compostos, turfas, cascas de arroz, biocarvões, entre outros (LATTUADA et. al, 2014; EGENE et al., 2018). Exemplos desses estudos são os realizados por Franchi (2004) em que analisou a capacidade da turfa *in natura* e ativada, sendo

efetivo na adsorção de metais potencialmente tóxico, principalmente para o Pb. E Lima (2017) obteve resultados positivos para a turfa *in natura* e composto orgânico nas suas capacidades de adsorção, principalmente do Pb e Cd.

Em alguns casos de contaminação há a presença de diversos contaminantes, podendo ser utilizado mais de um material reativo para tratar o poluente. Um outro modo é a aplicação de sequências de BRP compostas por diferentes materiais reativos que consigam realizar a remediação da pluma contaminada, por exemplo, a remediação para uma mistura de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) e compostos orgânicos clorídricos pode ser tratada com a adição de oxigênio junto com compostos abióticos anaeróbicos ou biorremediação (ITRC, 2011).

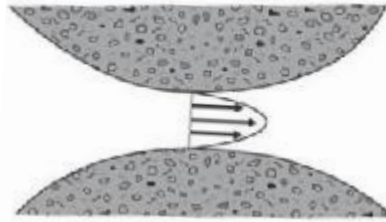
### **3.5. Transporte de contaminante/poluente em meios porosos**

O transporte do contaminante/poluente em meio poroso determina a quantidade de contaminantes/poluentes que alcançam a água subterrânea, em que a contaminação do solo é o principal motivo da perda de qualidade das águas. O transporte do contaminante é estudado como transporte de massa em meio poroso, onde os poluentes são as massas consideradas que são levadas com a água através dos vazios do solo (BOSCOV, 2008).

Esse transporte é realizado através de processos físicos, químicos e biológicos que são: advecção, difusão, dispersão, capilaridade, processos de bioacumulação, adsorção e dessorção, volatilização, complexação e outros (GARCIA; SILVA JÚNIOR; ZUQUETTE, 2008).

A advecção é um fenômeno que consiste no transporte do poluente através de um fluxo hidráulico, mantendo a concentração da solução (mistura da água com o poluente) sempre constante. A dispersão mecânica ou hidráulica está diretamente relacionada com a advecção, sendo a mistura que ocorre durante o fluxo hidráulico. Esta dispersão está ligada com a velocidade do fluxo da água entre os vazios, onde a sua velocidade é maior no centro do vazio do que em relação da superfície dos grãos (Figura 9) (BOSCOV, 2008).

Figura 9: Variação da velocidade da água no vazio



Fonte: Boscov (2008).

Além deste fator, ainda existe a influência das diferentes velocidades nos vazios, uma vez que os seus diâmetros não são iguais. Sendo assim, a dispersão hidráulica é a disseminação dos contaminantes através do fluxo hidráulico, levando em consideração a velocidade e direção da linha de fluxo (BOSCOV, 2008).

A difusão molecular é um processo que resulta no transporte de componentes químicos da região de maior concentração para uma de menor. Diferente dos citados anteriormente, este não depende de um gradiente hidráulico e sim de um gradiente de concentração (LEITE, 2001). Em momentos em que não há um gradiente hidráulico, a difusão continua ocorrendo, cessando apenas quando não existem mais os gradientes de concentração.

As reações químicas e bioquímicas que alteram a concentração dos contaminantes são: adsorção-dessorção, ácido-base, dissolução-precipitação, oxidação-redução, complexação, degradação ou síntese microbiana e decaimento radiativo, entre outras (BOSCOV, 2008).

A adsorção é o mecanismo de retenção de contaminantes abordado nesta pesquisa, sendo detalhada no próximo tópico.

### 3.5.1. Adsorção

O termo sorção é mais abrangente e utilizado quando a distinção entre os processos de adsorção, absorção, complexação e precipitação é difícil de ser realizada. Segundo Garcia, Silva Júnior e Zuquette (2008), este termo representa o processo geral de transferência de matéria para as partículas sólidas.

Adsorção pode ser definida como um processo físico-químico onde uma substância – adsorvato - é acumulada em uma interface entre fases de matéria - adsorvente (BOSCOV, 2008; GARCIA; SILVA JÚNIOR; ZUQUETTE, 2008). Este processo só é possível por causa das forças físicas e químicas que atraem o adsorvato para a superfície do adsorvente.

Em termos gerais, estas forças de atração podem apresentar natureza física (adsorção física) ou química (adsorção química). A adsorção química é o resultado das ligações covalentes entre uma molécula e átomos superficiais. Já a física ocorre por causa das forças eletrostáticas, por exemplo, atração e repulsão de acordo com a Lei de Coulomb, interação dipolo-dipolo, forças de London, Van der Waals e pontes de hidrogênio. Este segundo tipo de adsorção costuma ser mais reversível, uma vez que as suas ligações são mais fracas (BOSCOV, 2008).

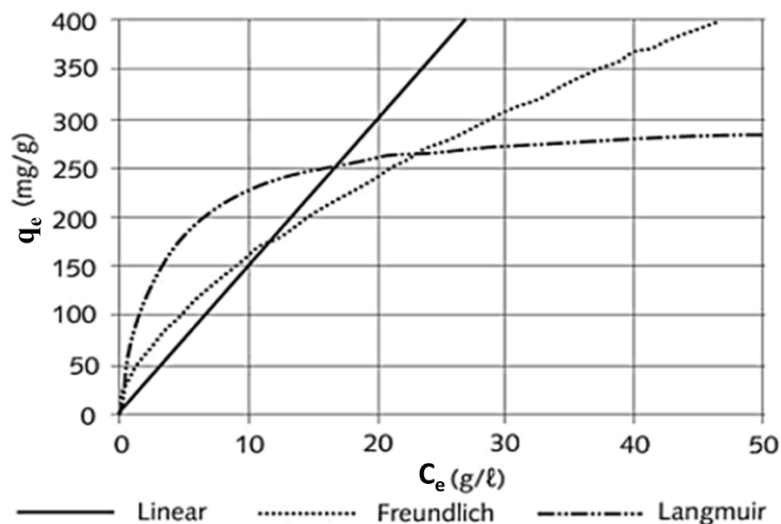
A capacidade de remoção ou adsorção de um material é determinada pela quantidade de soluto adsorvido por unidade de adsorvente sólido utilizado.

### 3.5.1.1. Isotermas de adsorção

A relação entre a capacidade de sorção ( $q_e$ ) e a concentração remanescente ( $C_e$ ) em equilíbrio, em uma determinada temperatura é denominada isoterma de adsorção (BOSCOV, 2008; GARCIA; SILVA JÚNIOR; ZUQUETTE, 2008).

Existem diferentes modelos das isotermas de adsorção, mas os mais utilizados para os solos são a linear, Freundlich e Langmuir (Figura 10).

Figura 10: Modelos de isotermas de adsorção



Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

O modelo linear é o mais simples entre eles, sendo representado pela Equação 1, prevendo a sorção do soluto em concentrações infinitamente crescentes, onde o  $K_d$  é o coeficiente angular da reta (Figura 11) (BOSCOV, 2008). Segundo Fagundes e Zuquette

(2009), este modelo não é a melhor representação devido a limitação que o solo possui em relação a capacidade de sorção. Porém, segundo os mesmos autores, o modelo é viável de ser utilizados em análises de baixa concentração.

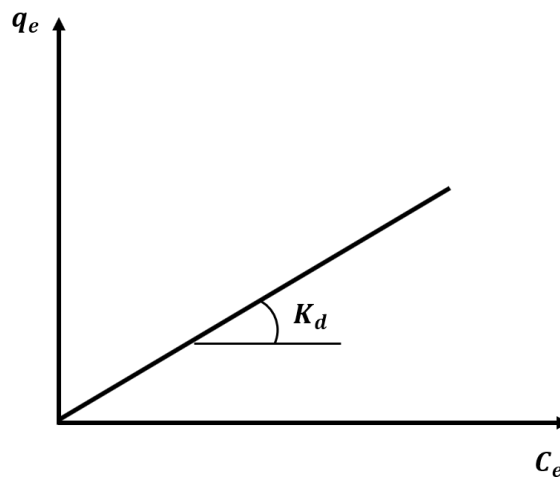
$$q_e = K_d C_e \quad \text{Equação 1}$$

onde,  $q_e$  – concentração de soluto adsorvida pelo adsorvente (mg de soluto/g de adsorvente);

$K_d$  – coeficiente de distribuição ou adsorção (L de solução/g de adsorvente);

$C_e$  – concentração de soluto em equilíbrio (mg de soluto/L de solução).

Figura 11: Parâmetro da isoterma linear



Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

Outro modelo utilizado é o de Freundlich ou de van Bemmelen, sendo aplicado para processos de sorção que são representados por uma curva nos gráficos  $q_e$  x  $C_e$ . Este modelo pode ser expresso pela Equação 2 ou na forma linearizada pela Equação 3, apresentado por Fagundes e Zuquette (2009).

$$q_e = K_f C_e^n \quad \text{Equação 2}$$

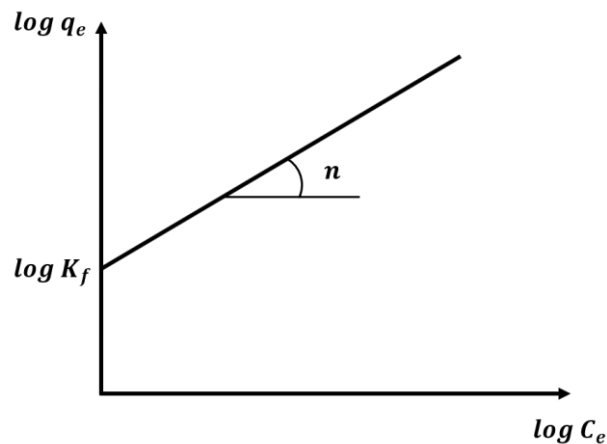
onde,  $K_f$  – constante de equilíbrio de Freundlich (L de solução/g de adsorvente);

$n$  – coeficiente de Freundlich.

$$\log q_e = \log K_f + n \log C_e \quad \text{Equação 3}$$

Em um gráfico  $\log q_e$  x  $\log C_e$ , o grau de inclinação representa o  $n$ , o qual determina o tipo de sorção (Figura 12).

Figura 12: Parâmetros da isoterma de Freundlich



Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

A última isoterma mais utilizada é a de Langmuir e pode ser representada pela Equação 4.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Equação 4}$$

onde,  $q_m$  – número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente ao formar uma monocamada completa na superfície (mg de soluto/g de adsorvente);

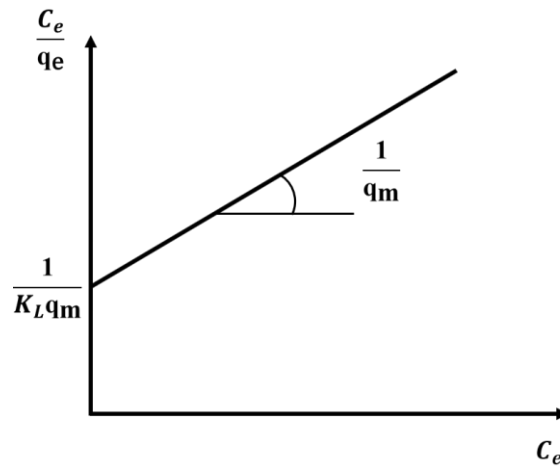
$K_L$  – constante relacionada à energia ou entalpia líquida da adsorção;

Em adsorção de pequenas quantidades de soluto, ou seja,  $K_L C_e \ll 1$ , o grau de adsorção é representado pela concentração de adsorvato na solução. Já em casos de grande quantidade de soluto, ou seja,  $K_L C_e \gg 1$ , o grau de adsorção é igual ao número de moles de soluto adsorvido por unidade de massa do adsorvente (BOSCOV, 2008). A partir da Equação 4 é possível chegar nas suas duas formas linearizadas, sendo a primeira denominada como Langmuir I (dada pela Equação 5) e o seu gráfico  $C_e/q_e$  x  $C_e$  (Figura 13). Já a sua segunda linearização é a Langmuir II (apresentada pela Equação 6), e o seu gráfico  $1/q_e$  x  $1/C_e$  (Figura 14), onde o grau de

inclinação da reta é representado por  $1/q_m K_L$ . As equações linearizadas são expressas por Don Scott (2000), como:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação 5}$$

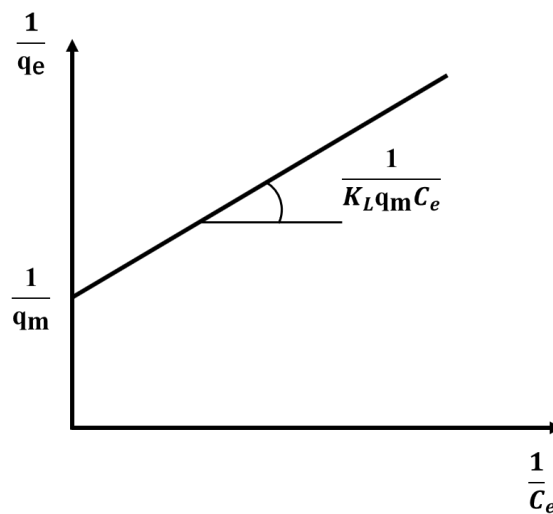
Figura 13: Parâmetros da isoterma linearizada de Langmuir I



Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{Equação 6}$$

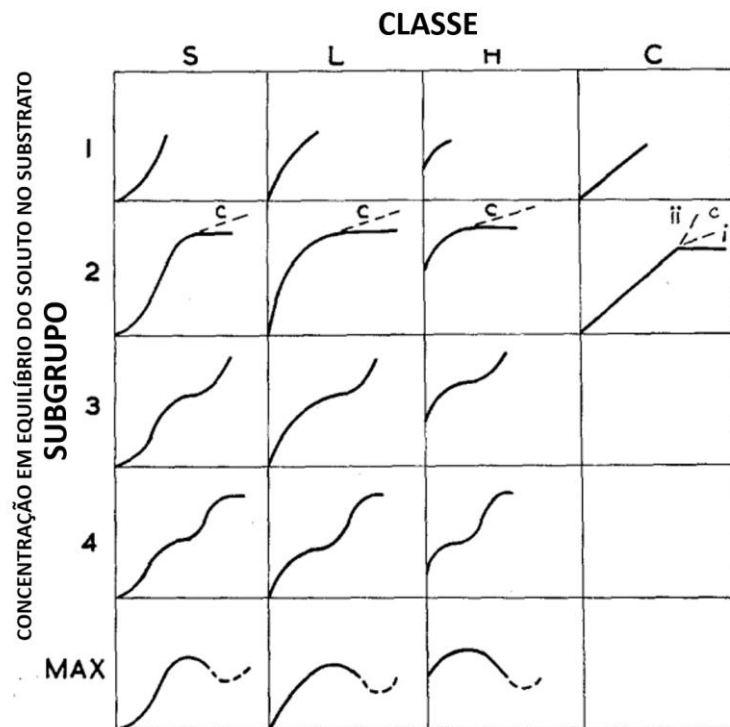
Figura 14: Parâmetros da isoterma linearizada de Langmuir II



Fonte: Adaptado de Boscov (2008).

As isotermas ainda podem ser classificadas para facilitar a sua interpretação e um tratamento teórico do caso estudado. Elas podem ser classificadas nas classes S, L, H e C e nos subgrupos 1, 2, 3, 4 e máx como é possível observar na Figura 15. O subgrupo 2 pode ser dividido em 2c, indicando a presença de porosidade microscópica no substrato (GILES; SMITH; HUITSON, 1973).

Figura 15: Classificação das isotermas



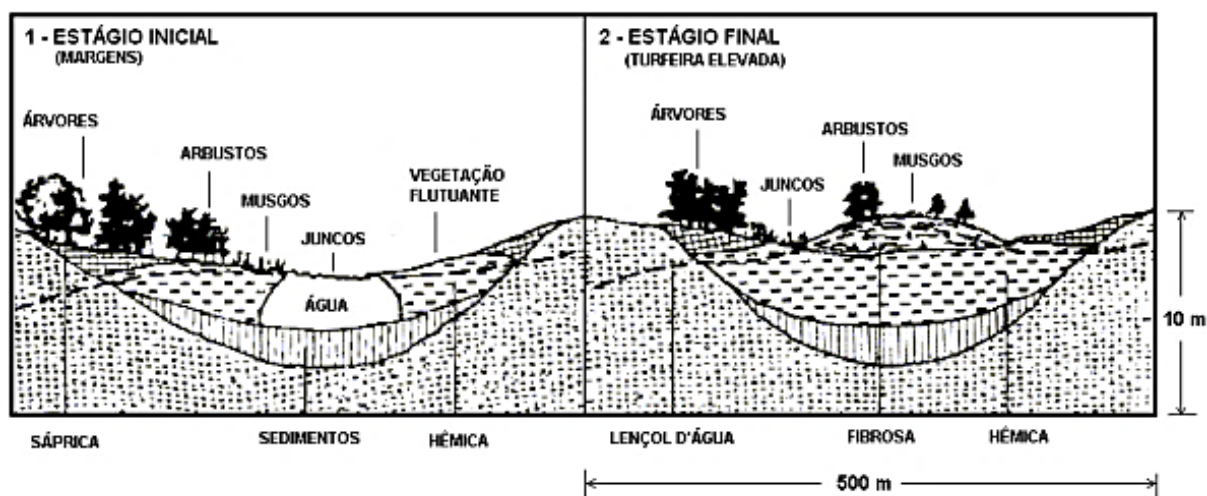
Fonte: Giles, Smith e Huitson (1973).

### 3.6. Turfa

De acordo com a *International Peat Society* - IPS (2017), mais de 90% das turfeiras são encontradas nos cinturões temperados e frios do hemisfério norte, enquanto que o restante se encontra em latitudes tropicais e sub-tropicais, principalmente nas florestas. A turfa é uma substância fóssil, formada a partir da decomposição de restos vegetais em um ambiente úmido, ácido e de pouca oxigenação, sendo encontrada em áreas alagadiças, por exemplo, várzeas de rios, planícies costeiras e regiões lacustres (MUNITA; PETRONI; PIRES, 1999; FRANCHI, 2004).

Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas – IPT (1979<sup>9</sup> *apud* FRANCHI, 2000), depósitos de turfas podem ser formados de duas formas distintas, uma em depressões de lagos e outra em áreas de inundação. O primeiro ocorre pelo preenchimento das depressões de pequenos lagos e lagoas por matéria orgânica morta, seguido do crescimento das vegetações em direção ao centro da depressão, formando uma camada de plantas aquáticas. Por último, outras vegetações passam a ocupar regiões mais estáveis das bordas dos lagos (Figura 16).

Figura 16: Processo de formação dos depósitos de turfas em lagoas

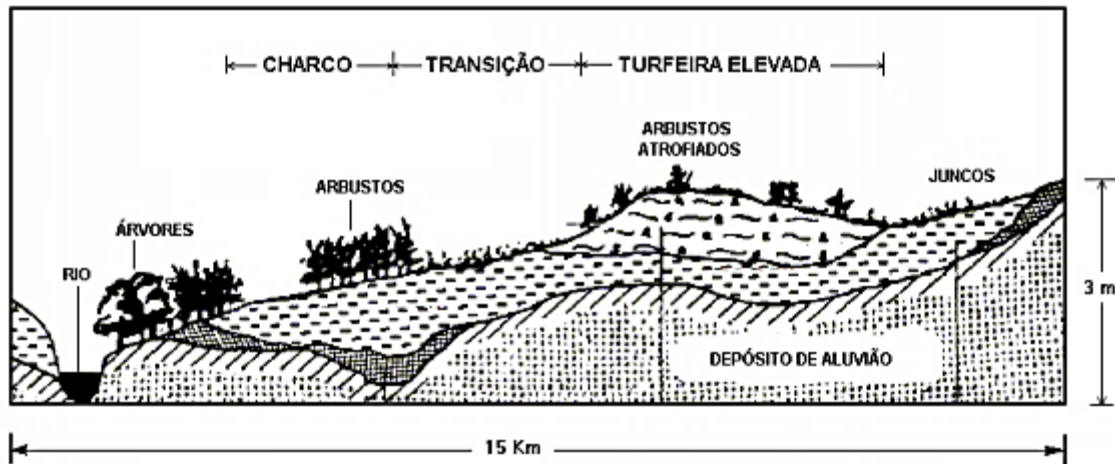


Fonte: IPT (1979) *apud* Franchi (2000).

O segundo modo de formação ocorre através da inundação e formação de lagoas ribeirinhas em estuários de rios, seguida da deposição de folhas, galhos, frutos, flores e outros. A água acumulada passa a se espalhar para ambientes com pouca drenagem, por exemplo, charco, possibilitando a deposição de material orgânico. O material orgânico e a água pluviométrica retida fornecem um ambiente favorável para o crescimento de musgos. A combinação do retardamento da decomposição do material orgânico com o crescimento acelerado dos musgos, acabam levando a uma acumulação de turfa (Figura 17) (FRANCHI, 2000).

<sup>9</sup> INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS DE SÃO PAULO. Estudos das possibilidades de aproveitamento de turfa no Estado de São Paulo, São Paulo, IPT, 1979. (Relatório 12.761).

Figura 17: Processo de formação dos depósitos de turfas em áreas de inundação



Fonte: IPT (1979) *apud* Franchi (2000).

As turfas podem ser classificadas de diversas formas, mas uma das mais usuais é a classificação visual proposta por von Post, categorizando a turfa de acordo com o seu grau de humificação. Este grau é determinado através de um teste tátil em que a amostra fresca e molhada de turfa é espremida, observando o líquido que escoar e o material que fica retido entre as mãos (Quadro 9) (FRANCHI, 2000; CRESCÊNCIO JÚNIOR, 2008).

Quadro 9: Graus de humificação da turfa – Classificação de von Post

Grau de Humificação	Característica
<b>H1</b>	Turfa completamente não decomposta que, quando espremida, libera água quase clara. A planta permanece facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
<b>H2</b>	Turfa quase completamente não decomposta que, quando espremida, libera água clara ou amarelada. A planta permanece ainda facilmente identificável. Não apresenta material amorfo.
<b>H3</b>	Turfa muito ligeiramente decomposta que, 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
<b>H4</b>	Turfa ligeiramente decomposta que, 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 que a tornam identificável.
<b>H5</b>	Turfa moderadamente decomposta que, quando espremida, libera água muito enlameada com uma 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.
<b>H6</b>	Turfa mais moderadamente decomposta, com uma estrutura muito indistinta da planta. Quando espremida cerca de um terço da turfa escapada por entre os dedos. O resíduo é muito pastoso, mas mostra a estrutura da planta mais distintamente do que antes de ser espremida.
<b>H7</b>	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.
<b>H8</b>	Turfa altamente decomposta, com uma 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. Os materiais da planta que permanece na mão consistem de resíduos tais como raízes e fibras, que resistem à decomposição.
<b>H9</b>	Turfa praticamente totalmente decomposta na qual não há quase nenhuma estrutura reconhecível da planta. Quando espremida é uma pasta quase uniforme.
<b>H10</b>	Turfa completamente decomposta, onde não é possível distinguir a estrutura da planta. Quando pressionada, toda a turfa escapa por entre os dedos.

Fonte: Fuchsman (1980)<sup>10</sup>apud Petroni (1999).

<sup>10</sup> FUCHSMAN, C. H. Peat: Industrial Chemistry and Technology. Academic Press, New York, 1980.

### 3.6.1. A turfa como meio reativo das BRP para retenção de metais potencialmente tóxicos

A turfa é um material promissor para ser utilizado como o meio reativo das BRP devido algumas de suas características, como: (i) ser rica em carbono, uma fonte de energia essencial para a biodegradação; (ii) possuir um baixo valor no mercado e apresentar facilidade em ser encontrada; (iii) e ter alta capacidade de sorção de compostos orgânicos polares e metais de transição (KAO; LEI, 2000). A sua alta sorção ocorre devido as suas características físico-químicas como a alta polaridade e porosidade, ocasionando a uma elevada troca de íons (MUNITA; PETRONI; PIRES, 1999).

A turfa é rica em substâncias húmicas que são consideradas excelentes concentradores para uma grande variedade de elementos metálicos. Dentre os mecanismos químicos que ocorrem na interação entre eles está: (i) quelação, em que o íon metálico fica firmemente ligado às moléculas orgânicas; e (ii) adsorção física, favorecida pela natureza coloidal dos compostos húmicos (LAMIM et al., 2001).

Segundo Crist, Martin e Crist (1999)<sup>11</sup> *apud* Kalmykova, Strömvall e Steenari (2008), os cátions da turfa e os prótons das substâncias húmicas podem ser trocados pelos íons metálicos da solução, sendo que o número de prótons liberados por íon de metais divalentes no processo de adsorção podem ser menores que um, dois ou maiores que dois. Quando os valores são inferiores a 1, se diz que a adsorção do íon metálico foi incompleta ou houve o desprendimento de outro íon metálico e para valores superiores a 2 é quando há a retirada de prótons dos íons metálicos hidratados (GOSSET, TRANCART E THÉVENOT, 1986; BENEDETTI et al., 1995<sup>12</sup> *apud* KALMYKOVA; STRÖMVALL; STEENARI, 2008)

No Quadro 10 é possível observar os autores que realizaram pesquisas com a turfa e quais metais foram alvo de estudos nos seus trabalhos. A presença de diversos metais na solução (solução multielementar) faz com que haja uma competição pelos sítios de adsorção da turfa, resultando em uma sorção menor de determinado íon metálico quando comparado com uma solução apenas composta por esse único íon (solução unielementar) (BROWN; GILL; ALLEN, 2000).

---

<sup>11</sup> CRIST, R. H.; MARTIN, J. R.; CRIST, D. R. Interaction of metal ion with acid sites of biosorbents peat moss and *Vaucheria* and model substances alginic and humic acids. **Environmental Science & Technology**, n. 33, p. 2252 – 2256, 1999.

<sup>12</sup> BENEDETTI, M. F.; MILNE, C. J.; KINNIBURGH, D. G.; VANRIEMSDIJK, W. H.; KOOPAL L. K. Metal-ion binding to humic substances-application of the non-ideal competitive adsorption model. **Environmental Science & Technology**, n. 29, p. 446 – 457, 1995.

Um exemplo pode ser demonstrado pelo estudo realizado por Rashid (1974<sup>13</sup> *apud* LAMIM et al., 2001), em que foi obtido que para cada kg de turfa era adsorvido 1500 mg de metais em solução, sendo que o Cu foi preferencialmente adsorvido, seguido do Ni, cobalto (Co), Zn e Mn.

Quadro 10: Metais investigados por diversos autores para a adsorção da turfa

<b>Autor</b>	<b>Metais investigados</b>
Ong e Swanson (1966)	Cu
Gamble et al. (1970)	Cu(II)
Lalancette e Coupal (1972)	Hg
Leslie (1974)	Cd, Cr(III & VI), Cu, Fe, Pb, Ni, Zn
Bunzl (1974a,b) e Bunzl et al. (1976)	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II)
Coupal e Lalancette (1976)	Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr(IV), Cr(III), Ag, Pb, Sb
Gamble et al. (1976)	Mn(II)
Parkash e Brown (1976)	Zirconium, Titanium
Smith et al. (1976, 1977)	Ba(II), Cu(II)
Wolf et al. (1977)	Pb, Cd, Cu, Zn
Bloom e McBride (1979)	Mn (II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III), Al(III), Ca
Chaney e Hundeman (1979)	Cd
Eger et al. (1980)	Ni, Cu
Pakarnin et al. (1980)	Pb, Cu, Zn, Mn
Boyd et al. (1981)	Cu(II), Fe(III)
Dissanayake e Weerasooriya (1981)	Cu
Glooschenko e Copobianco (1982)	Zn, Pb, Cr, Cu, Hg
Aho e Tummavori (1984)	Cu(II)
Zhipei et al. (1984)	Pb, Cd, Zn, Ni, Cr
Gosset, Trancart e Thévenot (1986)	Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II)
Bencheikh-Lehocine (1989)	Zn
Boulanger (1989)	Cr(6+)
Maslennikov e Kiselva (1989)	Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II)
Chen et al. (1990)	Cu
Chistova et al. (1990)	Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Ba(II)
Trujillo et al. (1991)	Al, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg
Brown (1993)	Cu, Cd, Zn, Pb, Al
Sharma e Forster, C. F. (1993)	Cr(IV)
Shikowshi e Viraraghavan (1993)	Cr
Viraraghavan e Kapoor (1993)	Hg

<sup>13</sup> RASHID, M. A.; Adsorption of metals on sedimentar and peat humic acids. Chemical Geology, Elsevier, vol. 13, p. 115-123. 1974

Viraraghavan e Dronamraju (1993)	Cu, Ni, Zn
Horacek et al. (1994)	Cu, Pb, Zn
Ho et al. (1995)	Ni
Spinti et al. (1995)	Fe, Al, Pb, Cu, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg, Na
Crist et al. (1996)	Mg, Mn, Ca, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb
Gardea-Torresdey et al. (1996)	Cu
McKay e Porter (1997)	Cu, Cd, Zn
Petroni et al. (1999)	Cd, Zn
Qin et al. (2006)	Cd, Cu, Pb
Qin et al. (2007)	Cd, Cu, Pb
Crescêncio Júnior (2008)	Cd, Cu
Kalmykova, Strönval e Steenari (2008)	Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Lattuada et al. (2014)	Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn
Carvalho (2015)	Al, Cd, Cu, Ni, Pb, Zn
Lima (2017)	Pb, Cd, Zn
Egene et al. (2018)	Cd, Zn

Fonte: Adaptado de Brown, Gill e Allen (2000).

Apesar de existir muitos estudos envolvendo a capacidade de adsorção da turfa com diferentes metais, a comparação dos resultados é um pouco difícil de ser realizada, porque a eficiência pode ser influenciada pela heterogeneidade, diferentes origens, graus de decomposição da turfa e métodos experimentais diferentes (BROWN; GILL; ALLEN, 2000).

### 3.6.2. Pré tratamento da turfa para melhorar suas propriedades adsorptivas

A utilização da turfa *in natura* apresenta bons resultados para a retenção de metais, mas a sua eficiência pode ser limitada por algumas de suas características naturais, como: (i) baixa resistência mecânica; (ii) alta afinidade pela água; (iii) pequena estabilidade química (degradação em pH>9); e (iv) tendência à contração e/ou inchamento (COUILLARD, 1992). Para superar esses obstáculos e remover cátions metálicos que possam estar empregado na turfa, normalmente é empregado um pré-tratamento, também conhecido como ativação, por exemplo, a ativação térmica e química da turfa (COUILLARD, 1992).

No tratamento químico é utilizado ácidos e bases para a remoção dos cátions metálicos, enquanto que no térmico a turfa passa por elevadas temperaturas, removendo compostos voláteis que possam estar empregados na turfa e aumentam o teor de cinzas no material (SILVA; BRITO, 1990).

Batista et al. (2009) realizaram comparações entre turfas de três localidades e diferentes ativações químicas visando a adsorção do Cr (III). Foram adotados métodos de tratamento químico: o primeiro utilizando apenas o ácido clorídrico (HCl) e o segundo empregando o HCl com a adição de hidróxido de sódio (NaOH). Dentre as amostras de turfa, duas obtiveram um aumento de 30% a 35% na adsorção do Cr após o tratamento, em comparação com a turfa *in natura*, e uma delas teve uma diminuição de 33% na sua eficiência. As análises elementares desta última amostra de turfa demonstraram que ela possui elevada quantidade de componentes de matéria orgânica, fazendo com que seja um material natural com elevada eficiência na adsorção do Cr.

Franchi (2004) também realizou a ativação química utilizando o HCl para realizar a comparação da capacidade adsorptiva da turfa *in natura* e ativada de diversos metais potencialmente tóxicos. A turfa *in natura* adsorveu 34,00 mg g<sup>-1</sup>, 14,75 mg g<sup>-1</sup>, 7,25 mg g<sup>-1</sup>, 7,00 mg g<sup>-1</sup> e 6,00 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para Pb, Cu, Cd, Zn e Mn. Já a turfa ativada obteve valores máximos iguais a 33,75 mg g<sup>-1</sup>, 25,25 mg g<sup>-1</sup>, 17,75 mg g<sup>-1</sup>, 15,00 mg g<sup>-1</sup> e 12,75 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente para Pb, Cu, Mn, Cd e Zn. Os resultados obtidos pelo autor demonstraram um aumento na eficiência de adsorção após a ativação, tendo o Pb como exceção, já que a capacidade de adsorção da turfa antes e após ativação se manteve praticamente constante para este metal. Diferentemente, para Cd, Zn e Mg foi obtido um melhoramento de mais de 100,00% na capacidade adsorptiva da turfa ativada em comparação a amostra *in natura* como é possível observar nos resultados.

D'Ávila, Matos e Cavalcanti (1992) constataram que a turfa ativada é favorável para a adsorção de metais potencialmente tóxicos, onde a sua eficiência pode ser melhorada em até 5 vezes quando comparada com a turfa *in natura*. Eles ainda concluíram em seu trabalho que a eficiência da adsorção se mantém constante quando metais potencialmente tóxicos são colocados juntos.

No Quadro 11 é possível observar diferentes métodos de ativação realizados por outros autores, sendo que o sucesso do pré-tratamento adotado irá depender da finalidade pretendida e das condições em que foi realizado. É necessário fazer um estudo sobre as propriedades da turfa *in natura* e quais as suas características estão sendo buscadas, porque há ativações que podem modificar algumas propriedades da turfa, mas também diminuir a sua eficiência de adsorção, como constatado por Kosarevich (1988), Poots e McKay (1980) e Gravelle e Landreville (1980) (Quadro 11).

Quadro 11: Métodos de pré-tratamento aplicados por outros autores

<b>Autores</b>	<b>Método de Pré-Tratamento</b>	<b>Resultado</b>
Ekman e Asplund (1975)	Tratamento Térmico	A turfa se torna hidrofóbica e se torna um sorvente melhor quando comparado com os plásticos, minerais, madeiras e resíduos das hidrólises com a madeira
Smith et al. (1977)	Tratamento químico utilizando ácido sulfúrico e fosfórico	Aumento na capacidade de troca de cátions (CTC). A introdução de grupos amina e etilenodiamina que foram previamente tratados com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , permitiu que a turfa removesse 90% do óleo mineral e espécies potencialmente catiônicas presentes nas amostras de água contaminada
Poots e McKay (1980)	Secagem como único tratamento	A capacidade adsortiva da turfa diminuiu
Gravelle e Landreville (1980)	Modificações químicas	Redução da capacidade das turfas <i>in natura</i> em absorver matéria orgânica.
Dissanayake e Weerassoriya (1981)	Tratamento através da adição de ácidos sulfônicos e grupos carboxílicos	Aumento da capacidade de troca catiônica e da resistência mecânica
Thun et al. (1983)	Termólise superficial	Aumenta a resistência mecânica, diminuindo o entupimento dos leitos filtrantes
Gosset, Trancart e Thévenot (1986)	Tratamento químico com HCl	A turfa ativada mostrou ser eficiente para adsorver Cu, Cd, Zn e Ni. E um tratamento ácido pode remover da turfa o Cu, Cd e Zn
Kosarevich (1988)	Tratamento com NaOH/NaCl	Turfas com alterações nas propriedades reológicas
Franchi (2004)	Tratamento químico com HCl	Aumento da capacidade de adsorção dos metais Cu, Mn, Cd e Zn, tendo apenas o Pb como exceção
Batista et al. (2009)	Tratamento usando apenas HCl e um tratamento utilizando HCl e NaOH	A capacidade de adsorção do Cr aumentou com a ativação em 2 das 3 turfas estudadas

Bulgariu, Robu e Macoveanu (2009)	Tratamento químico com HNO <sub>3</sub> e NaOH	Aumento de 10-15% na adsorção de Pb com a ativação com HNO <sub>3</sub> e de 20-25% com a ativação com NaOH
Lourie e Gjengedal (2011)	Tratamento com alga	Diminuição no tempo de equilíbrio, passando de 72h da turfa <i>in natura</i> para 24h
Rizzuti et al. (2015)	Tratamento com HCl	A ativação da turfa demonstrou pequeno ou nenhum aumento na capacidade de adsorção do Hg, dado que a turfa <i>in natura</i> estudada já havia demonstrado ser eficiente na adsorção do metal

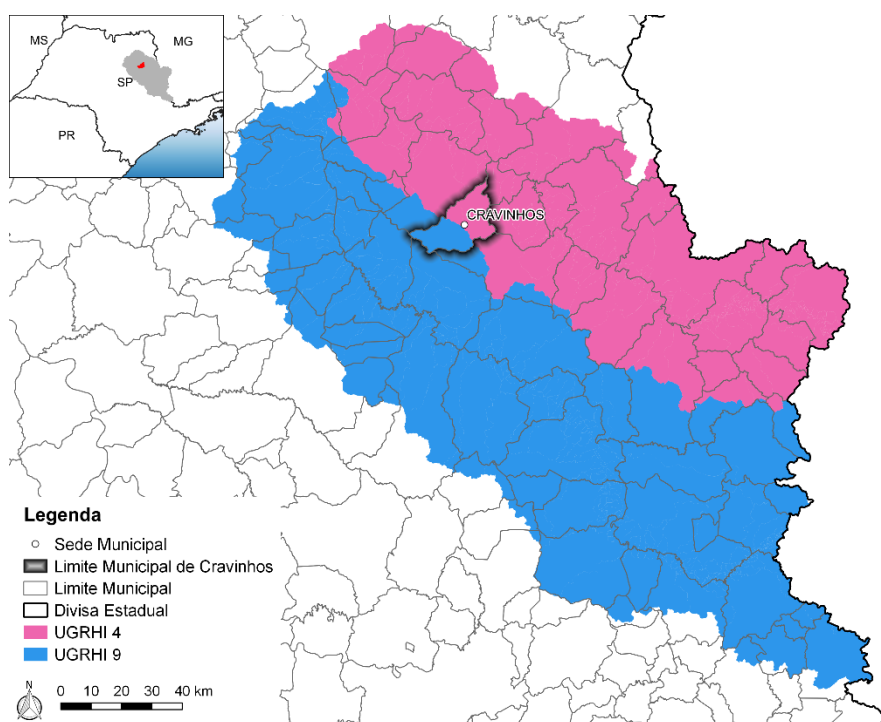
Fonte: Elaborado pelo autor.

## 4. Materiais e Métodos

### 4.1. Caracterização da Turfeira

A turfeira está situada no município de Cravinhos (SP), estando presente nas Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos – UGRHIS 4 e 9 (Figura 18).

Figura 18: Localização de Cravinhos em relação às UGRHIS



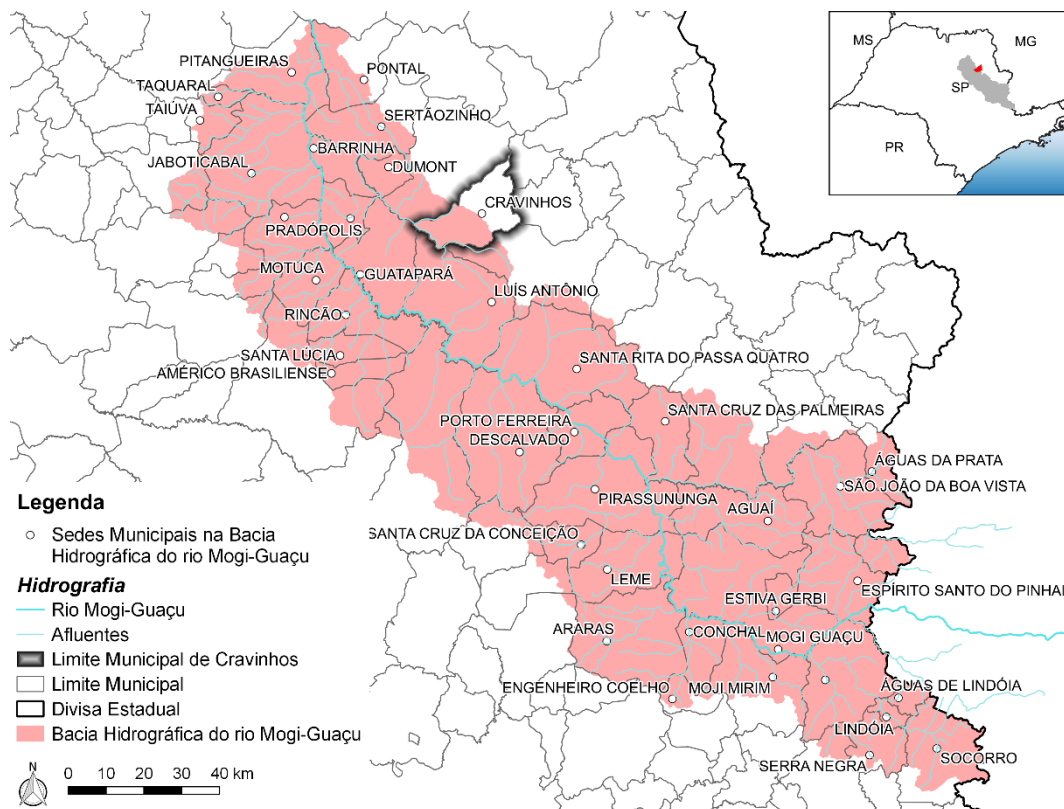
Fonte: Elaborado pelo autor.

A turfa coletada se encontra na sub-bacia do rio Mogi-Guaçu (Figura 19). As turfeiras encontradas nas margens do rio Mogi-Guaçu estão relacionadas com os seus sistemas fluviais, os quais os rios meandrante percorrem as planícies de inundação. A turfeira possui uma espessura que varia de 1 a 3 metros, apresentando uma turfa predominantemente fibrosa e hêmica, e, devido às inundações periódicas, possui um elevado teor de cinzas, geralmente superior a 20,00% (CABRAL JUNIOR et al., 2001<sup>14</sup> *apud* LIMA, 2017).

<sup>14</sup> CABRAL JUNIOR, M.; MOTTA, J. F. M.; MELLO, I. S. C.; TANNO, L. C.; SINTONI, A.; SALVADOR, E. D.; CHIEREGATTI, L. A.; Recursos minerais do fanerozóico do Estado de São Paulo. São Paulo, UNESP, Geociências, v. 20, n.1, p. 105-159, 2001.

A turfa utilizada nesse trabalho foi a mesma que Lima (2017) utilizou, sendo que a autora utilizou a turfa sem ser ativada. A autora obteve no estudo de caracterização que a turfa apresenta 520,43 g kg<sup>-1</sup> de matéria orgânica, um fator positivo para a sua utilização como material reativo da BRP.

Figura 19: Sedes municipais na Bacia Hidrográfica do rio Mogi-Guaçu



Fonte: Adaptado Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo – SIGRH (2015).

A turfa utilizada foi fornecida pela Empresa Axhum Fertilizantes (antiga Agrolatina), sendo seca ao ar, destorrada, peneirada (peneira 2,00 mm) e quarteada pelo método de pilhas alongadas.

## 4.2. Pré-tratamento da turfa com ativação química

A turfa foi ativada seguindo a metodologia apresentada por Gosset, Trancart e Thévenot (1986).

Primeiramente, a turfa foi colocada na estufa durante 24 horas em uma temperatura de 100 °C. Após a secagem, foram ponderadas 10,000 g de amostra no primeiro ensaio realizado no dia 13 (amostra TAK13) e 10,004 g no segundo ensaio realizado no dia 20 (amostra TAK20). Cada amostra foi colocada em um béquer, acrescentando 100 mL de HCl com concentração de 1M (razão turfa:ácido clorídrico de 1:10). Essa mistura ficou em agitação durante 2 horas.

Após o período de agitação, foi realizada uma filtração da mistura em papel filtro quantitativo da marca Unifil (gramatura de 80 g.m<sup>-1</sup> e retenção de partículas de 4 a 12 µm). Esse material foi sendo lavado com água deionizada até que o filtrado apresentasse um pH igual a 4.

No primeiro ensaio, amostra TAK13, foram realizadas 11 lavagens com água deionizada até a obtenção de pH sem grandes variações em relação a medição anterior, sendo obtido valor igual 3,76 (Tabela 1).

Tabela 1: Valor do pH resultante do primeiro ensaio da lavagem da turfa

<b>Número de medições</b>	<b>pH</b>
1	-0,3
2	1,0
3	2,2
4	2,8
5	2,5
6	3,3
7	3,4
8	3,5
9	3,7
10	3,7
11	3,8

Fonte: O autor.

No segundo ensaio, amostra TAK20, foram realizadas 9 medições até a obtenção de um pH que não necessitasse uma nova análise, obtendo um valor igual a 3,9 (Tabela 2).

Tabela 2: Valor do pH resultante do segundo ensaio da lavagem da turfa

<b>Número de medições</b>	<b>pH</b>
1	-0,4
2	0,8
3	2,1
4	2,7
5	2,7
6	3,5
7	3,7
8	3,9
9	3,9

Fonte: O autor.

Em ambas as amostras era esperado alcançar um pH de lavagem igual a 4, porém a baixa variação do pH nas últimas medições fez com que fosse parado a análise, adaptando-se a metodologia para a utilização deste valor. A amostra retida no filtro foi colocada em estufa à 70 °C durante 24 horas, conforme a metodologia de Gosset, Trancart e Thévenot (1986).

### **4.3. Ensaio de caracterização da turfa ativada**

#### 4.3.1. Potencial Hidrogeniônico (pH), potencial de óxido-redução (Eh) e condutividade elétrica (CE)

Seguindo o procedimento da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Embrapa (1997), foi preparada mistura de turfa e água deionizada, utilizando a proporção 1:2,5. Para a amostra TAK13, pesou-se 5,001 g de turfa e com o auxílio de uma proveta, foi medido 12,5 mL de água deionizada. Na amostra TAK20 foi mantido a proporção de turfa e água deionizada, utilizando 3,003 g e 7,5 mL, respectivamente. As amostras foram agitadas, com o auxílio de um bastão de vidro, e deixadas em descanso por um período de 1 hora. Após esse tempo, foi realizada a medição do pH, Eh e CE, utilizando o pHmetro Digimed DM 21, pHmetro Micronal B374 e o condutivímetro Analyser 650, respectivamente.

#### 4.3.2. Capacidade de troca catiônica (CTC) e superfície específica (SE)

O ensaio para a determinação da CTC e da SE foi realizado para cada uma das amostras de turfas ativadas, seguindo a metodologia de adsorção de azul de metileno proposta por Pejon (1992). Conforme descrito neste método, a massa de turfa a ser utilizada neste ensaio deve estar entre 0,80 g e 1,00 g. Assim, em um béquer, pesou-se 0,9016 g da amostra TAK13 e 0,9007 g da amostra TAK20.

Foi colocado 10,00 mL de água deionizada no béquer e homogeneizado. Durante a realização do ensaio, a amostra foi mantida em constante agitação com o auxílio de um agitador mecânico. A solução de azul de metileno (concentração de 1,50 g L<sup>-1</sup>) foi colocada em uma bureta e foi sendo adicionado no béquer. Após cada adição, esperou-se um intervalo de um minuto e foi retirado uma gota da amostra, com o auxílio de uma haste de vidro, sendo colocada sobre um papel de filtro. Após pingar a gota no papel observou-se que houve a formação de uma mancha azul. Quando é formada uma auréola de coloração azul clara em torno da mancha escura espera-se 3 minutos e observa se mantêm a auréola azul após o tempo decorrido. Em caso negativo, continua a metodologia até a obtenção da auréola azul e se positivo, se encerra o ensaio e anota o volume de azul de metileno utilizado.

Segundo Chen et al. (1974)<sup>15</sup> *apud* Pejon (1992) o cálculo do CTC é realizada através da Equação 7 e a SE pode ser calculada através da Equação 8, conforme Beaulieu (1979)<sup>16</sup> *apud* Pejon (1992).

$$CTC = \frac{V \times C \times 100}{M} \quad \text{Equação 7}$$

onde, CTC – Capacidade de troca catiônica (cmolc/kg);

V – Volume de solução de azul de metileno gasto (mL);

C – Concentração da solução de azul de metileno (normalidade);

M – Massa de solo seco (g).

$$SE = \frac{3,67 \times V}{M} \quad \text{Equação 8}$$

<sup>15</sup> CHEN, T. J.; SANTOS, P. S.; FERREIRA, H. C.; CALIL, S. F.; ZANDONADI, A. R.; CAMPOS, L. V. Determinação da capacidade de troca de cátions e da área específica de algumas argilas e caulins cerâmicos brasileiros pelo azul de metileno e sua correlação com algumas propriedades tecnológicas. 1974.

<sup>16</sup> BEAULIEU, J. Identification géotechnique des matériaux argileux naturels par la mesure de leur surface au moyen du bleu de méthylène. Thèse de doctorat de 3<sup>o</sup> cycle, Univ. de Paris – Sud, Orsay. 1979.

onde, SE – Superfície específica (m<sup>2</sup>/g);

V – Volume da solução de azul de metileno gasto (mL);

M – Massa de solo seco (g).

#### 4.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva (EDS)

O procedimento foi realizado na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) no Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da Universidade de São Paulo (USP). A metodologia utilizada foi a mesma aplicada por Guimarães (2007), onde as amostras foram colocadas em *stubs* e recobertas com ouro e 6 nm de carbono, utilizando o metalizador Coating System BAL-TEC MED 020 (BAL-TEC Liechtenstein).

As amostras foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura acoplado com o Espectrômetro de Dispersão de Energia de Raios-X. As imagens foram obtidas através do equipamento ZEISS LEO 440 (Cambridge, England) com detector OXFORD (*model 7060*), operando com feixes de elétrons 20 kV, corrente 2,82 A e *I probe* de 200 pA.

Já a análise em EDS foi realizada utilizando o equipamento EDX Link Analytical (Isis System Series 300), com detector de SiLi Pentafet, janela ultrafina ATW II (Atmosphere Thin Window), com resolução de 133 eV à 5,9 keV e área de 10 mm<sup>2</sup>, acoplado a um Microscópio Eletrônico ZEISS LEO 440. A calibração foi feita empregando-se padrão de Co, feixe de elétrons de 20 kV, distância focal de 25 mm, *dead time* de 30%, corrente de 2,82 A e *I probe* de 2,5 nA.

#### **4.4. Ensaio de adsorção da turfa ativada**

A metodologia adotada foi realizada de acordo com EPA (Roy et al., 1992) e Zuquette, Silva Júnior e Garcia (2008).

O ensaio de *batch test* para a turfa ativada adotou a razão turfa:solução de 1:50, em que para cada amostra foram colocados 1,00 g de turfa ativada e 50,00 mL da respectiva solução de Cd a ser ensaiada, conforme ensaio prévio realizado e apresentado em Lima (2017) para a mesma turfa, porém sem ativação.

Foi preparada uma solução que apresentava teoricamente 240,00 mg L<sup>-1</sup> de Cd, utilizando o CdCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (cloreto de cádmio monohidratado) da marca VETEC e com 99,00% de pureza. Para tanto, foi pesado 0,4599 g do sal e o mesmo foi diluído em um balão volumétrico de 1000,00 mL com água deionizada para a preparação da solução mãe.

Através da Equação 9, foi calculado o volume necessário da solução mãe (com concentração teórica de 240,00 mg L<sup>-1</sup> de Cd) para realizar diluições obtendo-se concentrações teóricas diluídas iguais a 60,00 mg L<sup>-1</sup>, 120,00 mg L<sup>-1</sup> e 180,00 mg L<sup>-1</sup>, com um volume de 200,00 mL cada.

$$C_{\text{solução mãe}} \cdot V_{\text{solução mãe}} = C_{\text{final}} \cdot V_{\text{final}} \quad \text{Equação 9}$$

Os volumes necessários de solução mãe foram iguais a 50,00 mL, 100,00 mL e 150 mL para as concentrações 60,00 mg L<sup>-1</sup>, 120,00 mg L<sup>-1</sup> e 180 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Cada um dos volumes da solução mãe foram colocados em diferentes balões volumétricos de 200,00 mL e completados com água deionizada, sendo homogeneizados.

Para esse ensaio, misturou-se e homogeneizou-se as turfas ativadas nos dias 13 e 20, denominando essa amostra como TK, e preparou-se 5 amostras com 1 g de turfa cada (Tabela 3).

Tabela 3: Massa utilizada na preparação das amostras de adsorção

Amostra	Massa (g)
TK – 60 Cd	1,0074
TK – 120 Cd	1,0029
TK – 180 Cd	1,0011
TK – 240 Cd	1,0022
TK – Branco*	1,0012

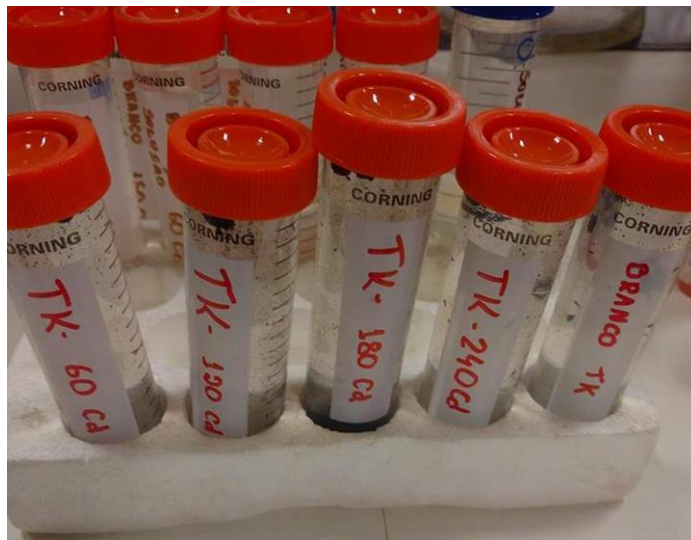
\* Amostra branco: turfa e água deionizada.

Fonte: O autor.

As amostras de turfa foram colocadas em tubos para centrífuga de prolipropileno com capacidade de 50,00 mL (Tubos Falcon) e foram adicionadas nos tubos 50,00 mL de cada uma das soluções com as concentrações de Cd de interesse (60 mg L<sup>-1</sup>, 120 mg L<sup>-1</sup>, 180 mg L<sup>-1</sup> e 240 mg L<sup>-1</sup>) e foi preparada ainda uma amostra contendo apenas turfa e água deionizada

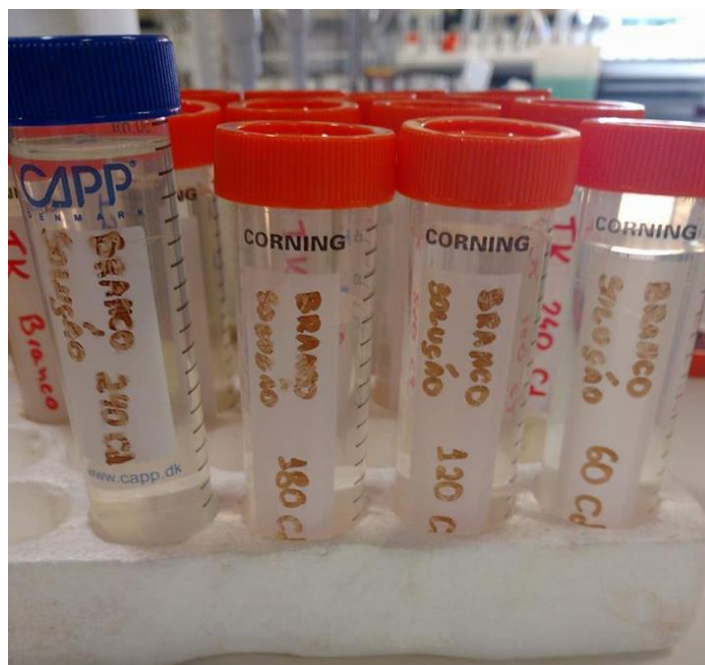
(amostra branco) (Figura 20). Todas as soluções (diluições da solução mãe e a própria solução mãe) também foram colocadas em outros tubos, servindo de branco das soluções (Figura 21).

Figura 20: Amostras de turfa com as diluições da solução mãe



Fonte: O autor.

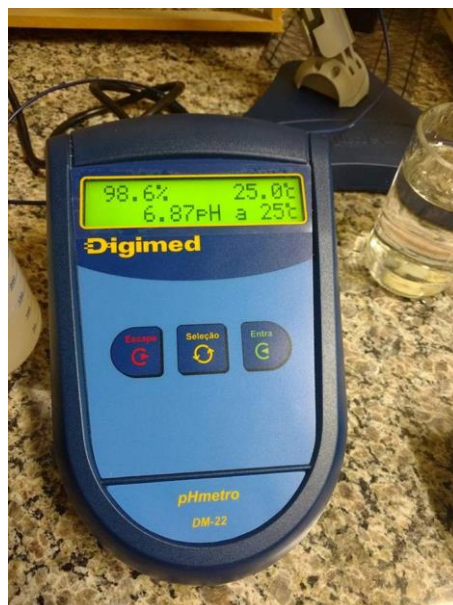
Figura 21: Amostras do branco solução com as respectivas diluições da solução mãe



Fonte: O autor.

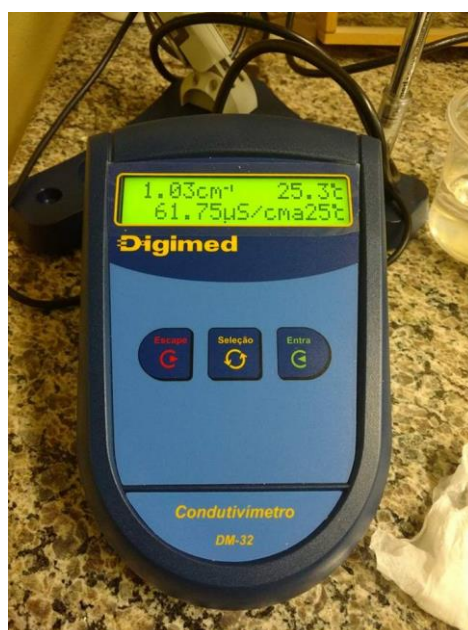
Mediu-se o pH e a condutividade elétrica inicial (logo após o contato da turfa com o contaminante) de cada amostra com o auxílio do pHmetro (Figura 22) da Digimed do modelo DM-22 e condutivímetro (Figura 23) da Digimed do modelo DM-32.

Figura 22: pHmetro utilizado para a medição do pH inicial e final das amostras no ensaio de adsorção



Fonte: O autor.

Figura 23: Condutivímetro utilizado para a medição da CE inicial e final das amostras no ensaio de adsorção



Fonte: O autor.

Após a medição, os tubos foram colocados em uma mesa agitadora (Figura 24) por um período de 24 horas, seguindo as mesmas condições dos ensaios apresentados por Lima (2017).

Figura 24: Amostras em agitação por um período de 24 horas em um agitador mecânico



Fonte: O autor.

Após o período de agitação (24 horas), as amostras foram retiradas e colocadas em centrífuga por aproximadamente 2 minutos (Figura 25). Em seguida, as amostras centrifugadas passaram por uma filtragem em papel filtro Unifil (gramatura de  $80,00 \text{ g m}^{-2}$  e retenção de partículas de 4 a  $12 \mu\text{m}$ ) (Figura 26).

Figura 25: Amostras na centrífuga para a separação da fase sólida e líquida e facilitar na etapa de filtração



Fonte: O autor.

Figura 26: Amostras sendo filtradas em papel filtro Unifil



Fonte: O autor.

Após as filtrações, mediu-se novamente o pH e a condutividade elétrica das amostras utilizando os mesmos equipamentos da Figura 22 e Figura 23.

No ensaio de adsorção, para determinação das concentrações de Cd iniciais (referentes aos brancos das soluções) e finais (presentes nos filtrados após a adsorção), foi utilizado um Espectrofotômetro de Absorção Atômica da PerkinElmer (modelo PinAAcle 900F) (Figura 27).

Figura 27: PerkinElmer do modelo PinAAcle 900F utilizado para a medição das concentrações de Cd nas soluções



Fonte: O autor.

O equipamento era calibrado de acordo com as soluções padrões de Cd (padrões de calibração PerkinElmer Pure com certificação de pureza ISO 9001), sendo necessário a realização de diluição das amostras filtradas para que o equipamento conseguisse realizar a leitura. Os fatores de diluição realizados foram 1: 25, 1:50, 1:100 e 1:200, ou seja, colocou-se 1,00 mL da solução problema nos balões volumétricos e completados até a marca de 25,00 mL, 50,00 mL, 100,00 mL e 200,00 mL com água deionizada, respectivamente. No laboratório não havia um balão de 25,00 mL, então nesse caso foi utilizado 2,00 mL de amostra e completados até a marca de 50,00 mL com água deionizada. A Tabela 4 está mostrando o fator de diluição utilizados para cada uma das amostras.

Tabela 4: Fatores de diluição referentes a cada amostra

<b>Amostras</b>	<b>Fator de diluição</b>
TAK – 60 Cd	25x
TAK – 120 Cd	50x
TAK – 180 Cd	100x
TAK – 240 Cd	200x
BS – 60 Cd	50x
BS – 120 Cd	100x
BS – 180 Cd	200x
BS – 240 Cd	200x
Solução Mãe	200x

BS: Branco Solução.

Fonte: O autor.

A partir dos dados do ensaio de adsorção foram elaboradas a isoterma Linear e as formas linearizadas de Freundlich, Langmuir I e II. A isoterma linear foi elaborada na forma quantidade de Cd adsorvido por massa de turfa ( $q_e$ ) x concentração no equilíbrio ( $C_e$ ). A Freundlich na forma  $\log q_e$  x  $\log C_e$ , a Langmuir I elaborada na forma  $C_e/q_e$  x  $C_e$  e a de Langmuir II na forma  $1/q_e$  x  $1/C_e$  e a partir das suas suas isotermas foram determinados os seus parâmetros.

Em seguida, foram elaboradas uma isoterma  $q_e$  x  $C_e$  para a apresentação dos 4 tipos em uma mesma isoterma, sendo realizado modificações quando necessário.

## 5. Resultados e discussão

### 5.1. Parâmetros físico-químicos

Os valores do pH, Eh e CE estão listados na Tabela 5. Observa-se que a ativação provocou a redução do pH da turfa de 5,1 (referente a amostra *in natura* analisada por Lima, 2017) para um valor médio de 4,1, após a ativação (Tabela 5). Em relação ao potencial de oxidação-redução, tanto a turfa *in natura* como a turfa ativada revelaram condições oxidantes: + 432 mV (LIMA, 2017) e + 321 mV (Tabela 5), respectivamente. Quanto a condutividade elétrica, como o final do processo de ativação é composto por inúmeras lavagens da turfa, a fim de eliminar a presença do ácido empregado anteriormente, provavelmente esta etapa promoveu também a redução dos sais originalmente presentes no material. Isso culminou na redução da CE da turfa *in natura* de 448  $\mu\text{S cm}^{-1}$  (LIMA, 2017) para 69,1 na turfa ativada (Tabela 5).

Tabela 5: Valores do pH, Eh e CE encontrados no primeiro ensaio da ativação da turfa

Amostra	pH	Eh (mV)	CE ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )
TAK13	4,8	+ 301	69,1
TAK20	3,3	+ 340	-
Valor médio TAK13 e TAK20	4,1	+ 321	69,1
Valor <i>in natura</i> obtida por Lima (2017)	5,1	+ 432	448

- : O volume da amostra era inferior ao necessário para a medição da CE.

### 5.2. Capacidade de troca catiônica (CTC) e da superfície específica (SE)

Nos ensaios do método do papel de filtro foram utilizados 34,20 mL e 11,50 mL de azul de metileno nas amostras TAK13 e TAK20, respectivamente. A partir dos volumes, foram calculados os valores de CTC e SE obtidos para cada uma das amostras, sendo listados na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de CTC e SE para as amostras TAK13 e TAK20

<b>Amostra</b>	<b>CTC (cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>)</b>	<b>SE (m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)</b>
TAK13	17,79	139,21
TAK20	5,99	46,86
Valor médio TAK13 e TAK 20	11,89	93,04
Valor <i>in natura</i> obtida por Lima (2017)	10,72	83,91

O método do azul de metileno é para argilomineral e houve uma tentativa de utilização para material orgânico. De forma geral, a ativação gerou pequeno aumento na CTC e na SE, em que o valor médio da CTC foi de 11,89 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> e o valor médio da SE foi de 93,04 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Lima (2017) utilizou a turfa sem ser ativada em seu estudo, encontrando resultados iguais a 10,72 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup> para CTC e 83,91 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> para SE utilizando a mesma metodologia.

A metodologia deixou a desejar, uma vez que os valores da CTC e SE foram muito variados entre as amostras e valores a baixo do esperado para um material orgânico. A CTC influencia na capacidade de adsorção, sendo que elevados valores são melhores para o processo de adsorção de metais potencialmente tóxicos sem causar graves riscos ambientais para o ambiente (ADRIANO, 1986<sup>17</sup> *apud* LIMA, 2017).

### **5.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Análise da Energia Dispersiva (EDS)**

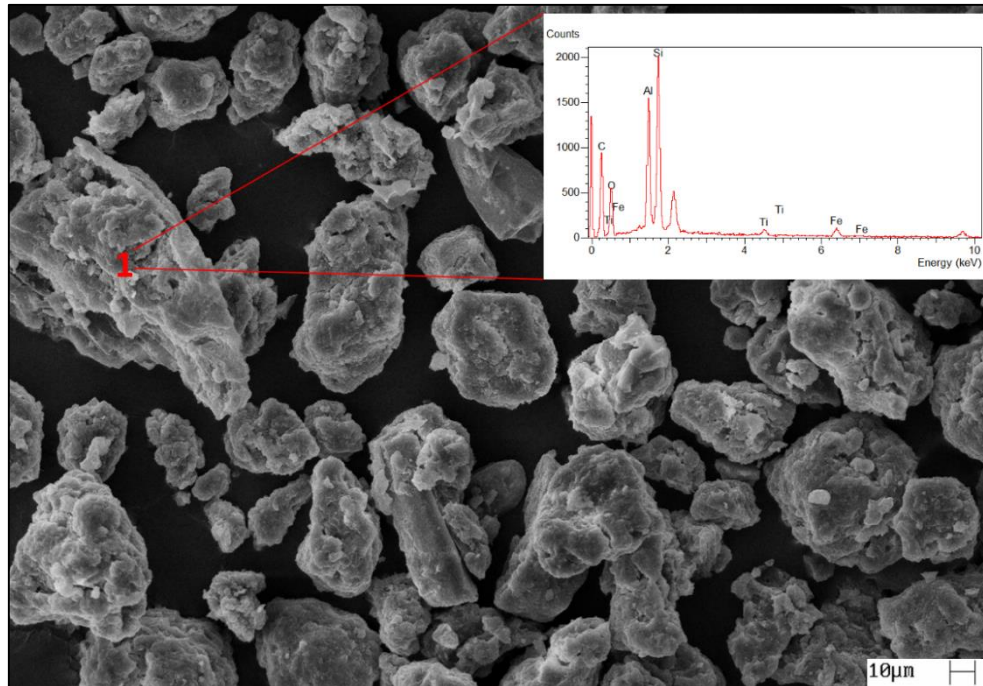
A microscopia eletrônica de varredura permitiu a análise morfológica dos grãos de interesse que compõem a turfa e com o sistema de dispersão de energia foi possível determinar a ocorrência de alguns elementos (análise semi-quantitativa). As Figura 28 até 29 são relativas a amostra TAK13 e a Figura 31 relativa a amostra TAK 20.

As imagens obtidas no MEV foram obtidas com aumentos de 1000x e 700x. O ponto analisado na Figura 28 (ponto 1) apresentou em sua composição elementar, principalmente, o carbono – C (49,34%) e oxigênio – O (34,51%), seguido do silício – Si (12,74%), ferro – Fe (2,44%) e titânio – Ti (0,97%), ou seja, provavelmente trata-se de um grão mineral revestido

<sup>17</sup> ADRIANO, D. C.; Trace elements in the terrestrial environments. New York: Springer-Verlang, 1986. 533p.

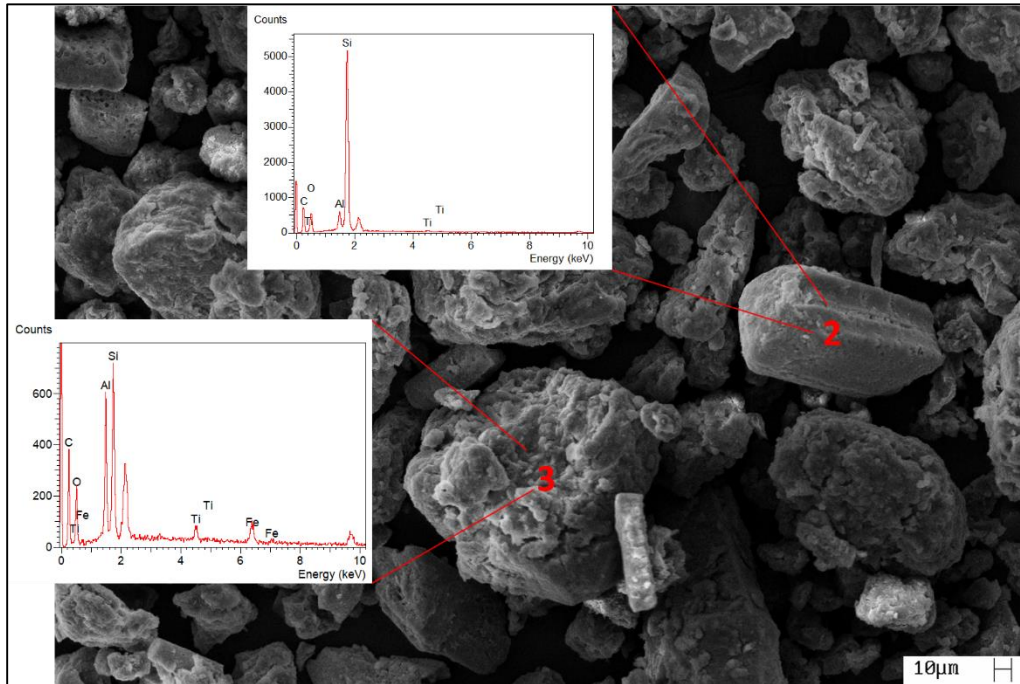
por matéria orgânica. Na Figura 28 é possível observar a estrutura rugosa do ponto analisado, típico da turfa.

Figura 28: Ponto 1 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13



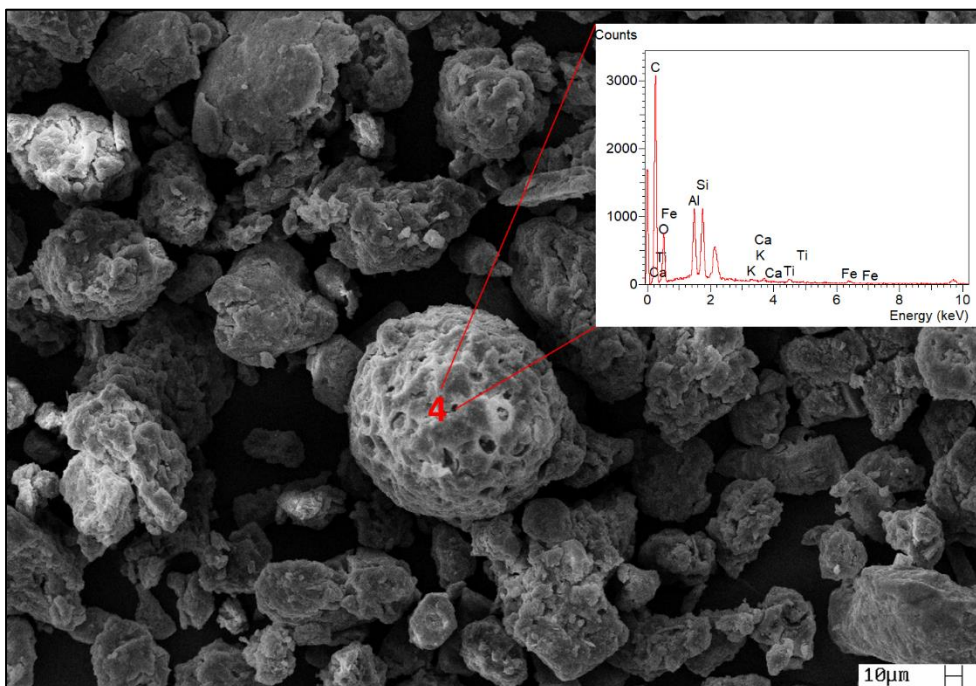
O ponto 2 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13 (Figura 29), é composto por C (48,04%), O (27,66%), Si (23,86%) e Ti (0,45%). Já no ponto 3 analisado (Figura 29) estavam presentes o C (46,62%), O (35,74%), Si (10,96%), Fe (4,87%) e Ti (1,80%), composição parecida com a obtida para o ponto 1.

Figura 29: Ponto 2 e 3 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13



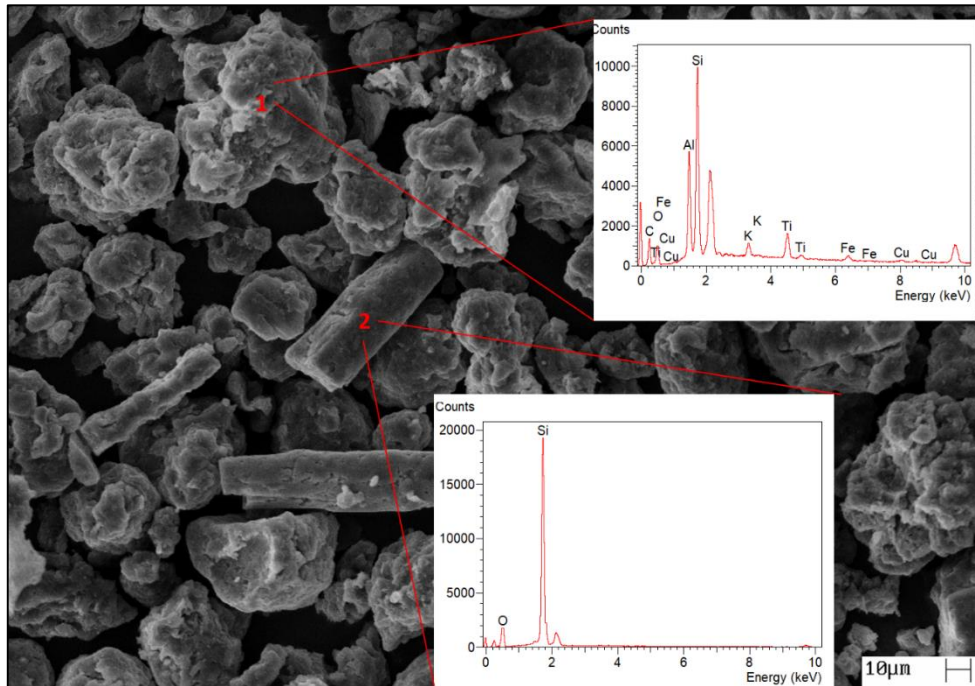
A Figura 30 exibe um grão composto por C (58,65%) e O (34,92%), e em menores porções de silício (4,86%), Fe (0,61%), Ti (0,50%), cálcio – Ca (0,33%) e potássio – K (0,14%), que foi obtido na amostra TAK13.

Figura 30: Ponto 4 da imagem obtida em MEV da amostra TAK13



Além da amostra TAK13, observou-se em MEV/EDS a amostra TAK20 (Figura 31). No ponto 1 observou a presença do Si (40,39%), O (20,75%), Al (17,41%), Ti (11,18%), K (3,99%), Fe (3,65%) e Cu (2,62%). Já no ponto 2 foi constatado apenas a presença do Si (64,76%) e O (35,24%), possivelmente trata-se de um grão de quartzo.

Figura 31: Pontos 1 e 2 da imagem obtida em MEV da amostra TAK20

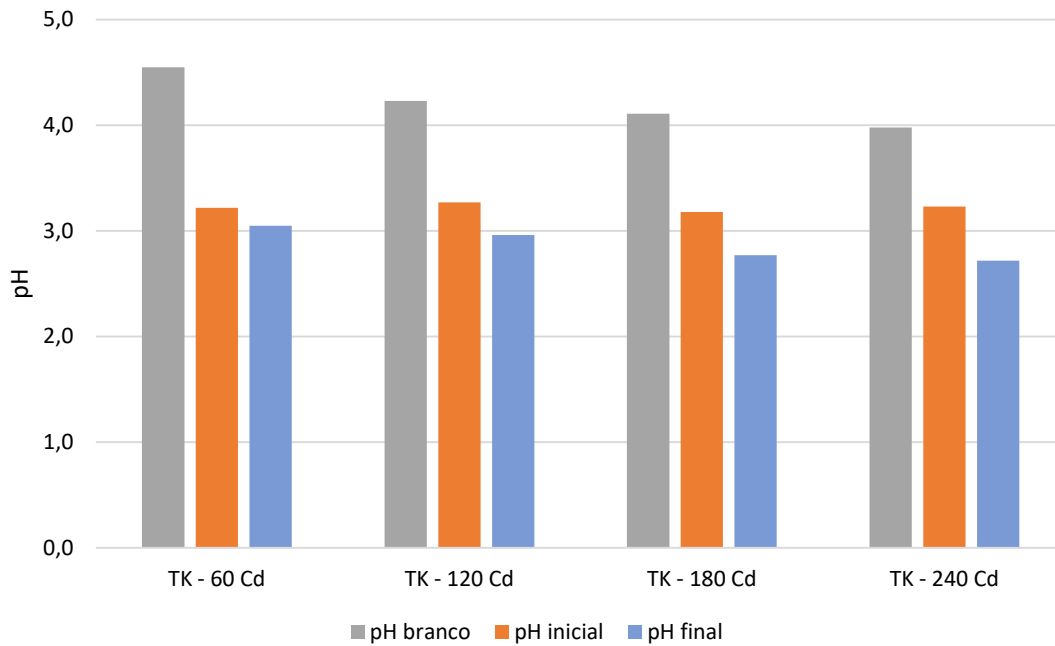


A composição das duas amostras de turfas ativadas é semelhante, apresentando principalmente C, O e Si, exceto pela presença de Cu (amostra TAK20). As amostras haviam sido recobertas de carbono, então não é possível considerar o C encontrado no ensaio, uma vez que pode não ser da turfa estudada.

#### 5.4. Ensaio de adsorção de Cd

A Figura 32 exibe a variação de pH (contato e após 24 horas) das turfas ativadas. Notou-se que após o tempo de contato (turfa ativada e solução contendo Cd), o pH diminuiu em todas as amostras. Este resultado foi oposto ao encontrado por Lima (2017), onde houve um aumento do pH após decorrido o tempo de contato entre a turfa *in natura* e o Cd. As amostras de branco apresentaram valores de pH mais elevados que as amostras contendo solução de Cd.

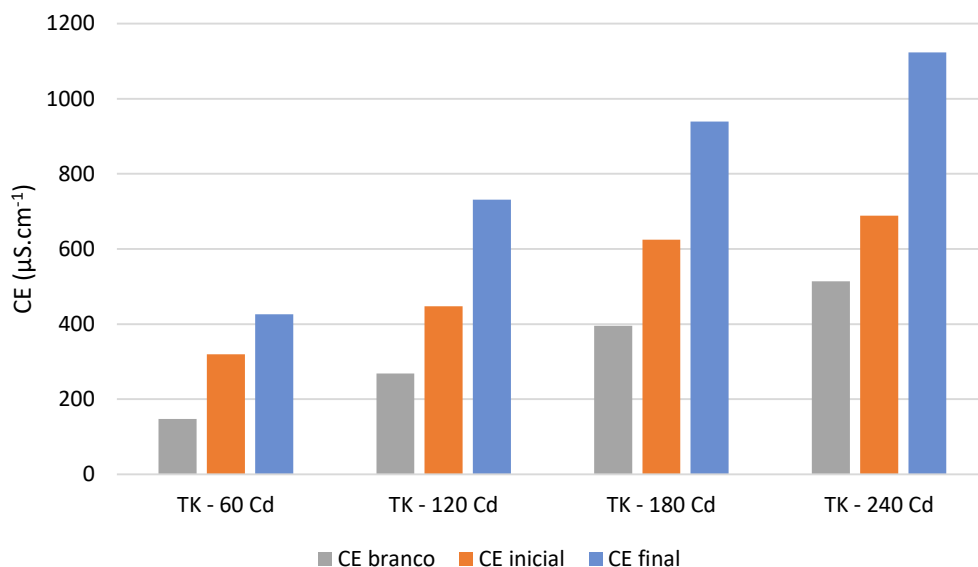
Figura 32: Variação do pH para o ensaio de adsorção de Cd pela turfa ativada



Fonte: O autor.

A Figura 33 exibe a variação da CE para as amostras de turfa ativada empregadas no ensaio de adsorção. É possível observar que a CE inicial aumenta de acordo com o aumento da concentração da solução de Cd e após o tempo de contato essa solução passa a apresentar um valor de CE maior. As amostras de branco apresentaram um valor de CE menor que as amostras de turfa ativada contendo solução de Cd.

Figura 33: Variação do CE para o ensaio de adsorção de Cd pela turfa ativada



Fonte: O autor.

A Tabela 7 exibe a concentração de Cd medida após a adsorção, o fator de diluição utilizado em cada uma das amostras e a concentração real de Cd.

Tabela 7: Concentração medida e real de Cd obtidas nas amostras de turfa ativada (ensaio de adsorção)

Amostra	Fator de diluição	Concentração medido (mg L <sup>-1</sup> )	Concentração real (mg L <sup>-1</sup> )
Padrão 0,5 Cd	-	0,488	0,488
Padrão 1 Cd	-	0,978	0,978
Água deionizada	-	0,001	0,001
TK - Branco		-0,015 (< L.Q.)	-0,015 (< L.Q.)
TK - 60 Cd	25	0,180	4,500
TK - 120 Cd	50	0,548	27,400
TK - 180 Cd	100	0,557	55,700
TK - 240 Cd	200	0,406	81,200
BS - 60 Cd	50	0,800	40,000
BS - 120 Cd	100	0,773	77,300
BS - 180 Cd	200	0,562	112,400
BS - 240 Cd	200	0,799	159,800
Solução Mãe	200	0,798	159,600

<L.Q.: inferior ao limite de detecção do equipamento;

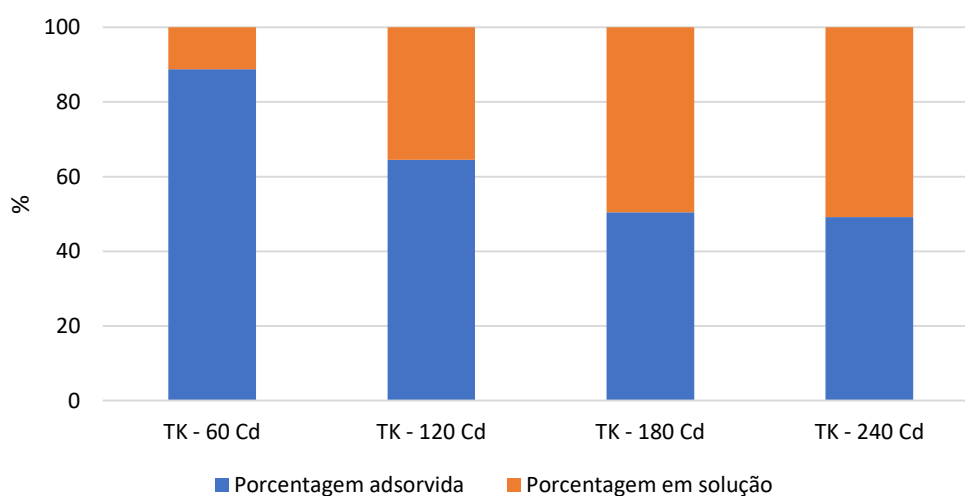
BS: Branco Solução.

Fonte: O autor.

Utilizando os dados apresentados na Tabela 7 foi construído o gráfico apresentado na Figura 34. O gráfico indica que com o aumento da concentração da solução de Cd empregado no ensaio houve uma diminuição da porcentagem adsorvida, sendo que a variação encontrada entre as duas últimas amostras (180,00 e 240,00 mg L<sup>-1</sup> Cd) é pequena, demonstrando uma adsorção mínima de 50,00%.

A quantidade de Cd adsorvida pela turfa *in natura* nos ensaios realizados por Lima (2017) para as concentrações teóricas iniciais de 60,00 mg L<sup>-1</sup>, 120,00 mg L<sup>-1</sup>, 180,00 mg L<sup>-1</sup> e 240 mg L<sup>-1</sup> foram, aproximadamente, 32,00 mg L<sup>-1</sup> (78,65%), 42,00 mg L<sup>-1</sup> (42,41%), 46,00 mg L<sup>-1</sup> (39,60%) e 66,00 mg L<sup>-1</sup> (39,46%), respectivamente. A ativação da turfa melhorou a porcentagem de adsorção do Cd em todas as concentrações estudadas neste trabalho, tendo um acréscimo aproximado de 11,00%, 19,00%, 23,00% e 19,00% nas concentrações iniciais teóricas de 60,00 mg L<sup>-1</sup>, 120,00 mg L<sup>-1</sup>, 180,00 mg L<sup>-1</sup> e 240 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente, em comparação a porcentagem de Cd removido pela turfa *in natura*.

Figura 34: Porcentagem de Cd adsorvido pela turfa ativada



Fonte: O autor.

A Tabela 8 exibe os parâmetros de adsorção do Cd obtidas pelas isothermas Linear, Freundlich e de Langmuir I e II.

Tabela 8: Parâmetros de adsorção de Cd obtidos pelas isotermas Linear, Freundlich, Langmuir I e II para a turfa ativada

	<b>Linear</b>	<b>Freundlich</b>	<b>Langmuir I</b>	<b>Langmuir II</b>
<b>q<sub>m</sub> (mg g<sup>-1</sup>)</b>	-	-	4,109	3,248
<b>K<sub>d</sub> ou K<sub>f</sub> (L.mg<sup>-1</sup>)</b>	0,027	1,176	0,076	0,257
<b>n</b>	-	0,245	-	-
<b>R<sup>2</sup></b>	0,954	0,901	0,917	0,849
<b>Equação</b>	q <sub>e</sub> = 0,027 C <sub>e</sub> + 1,641	q <sub>e</sub> = 0,245 C <sub>e</sub> + 0,070	q <sub>e</sub> = 0,243 C <sub>e</sub> + 3,215	q <sub>e</sub> = 1,197 C <sub>e</sub> + 0,849

- : Não possui o parâmetro para o tipo da isoterma.

Fonte: O autor.

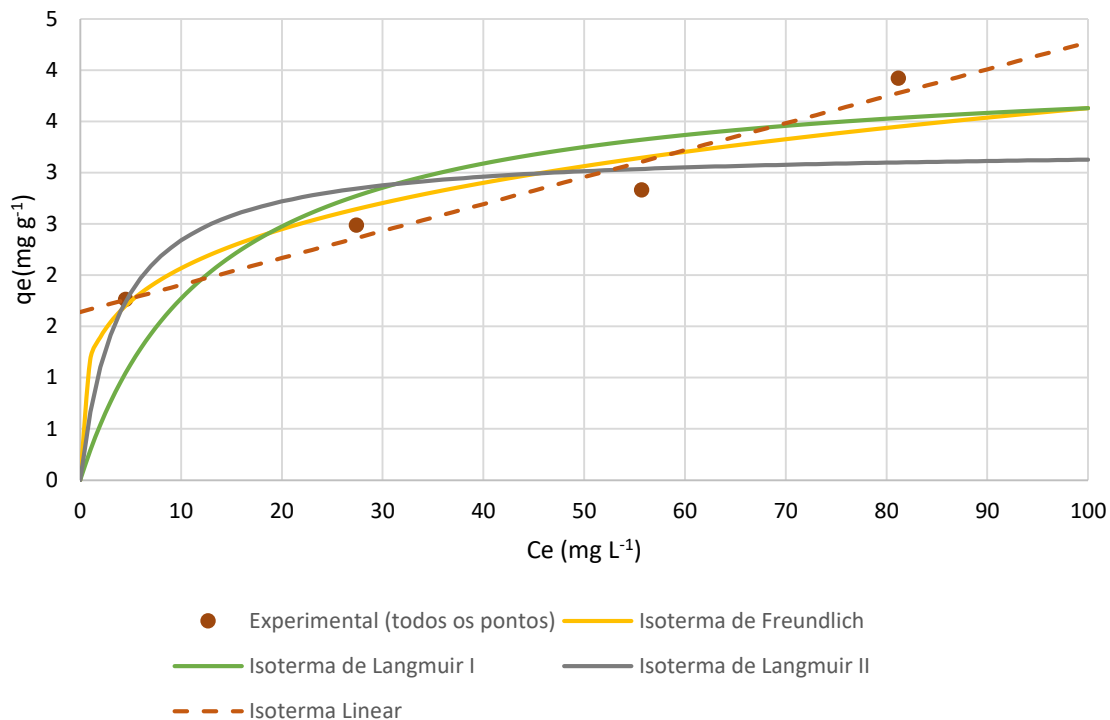
Analisando as isotermas com coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) próximos de 1,0, temos a seguinte ordem decrescente: Linear, Langmuir I, Freundlich e Langmuir II.

Na Figura 35 foi elaborado um gráfico comparando as 4 isotermas. Nele é possível observar que a isoterma linear foi a que melhor se ajustou ao experimento de adsorção de cádmio estudado, como foi observado ao analisar os coeficientes de determinação.

A turfa *in natura* (LIMA, 2017) apresentou a isoterma de Langmuir II como a que melhor se ajustou (R<sup>2</sup> = 0,961). O melhor ajuste encontrado para a turfa ativada foi o linear, provavelmente porque o intervalo de concentrações trabalhadas (concentração máxima em torno de 240,00 mg L<sup>-1</sup>) se referiu apenas ao início da isoterma, ou seja, a porção com tendência linear na qual a inclinação da curva aumenta com o aumento da concentração (ainda existem sítios de adsorção vazios mesmo com a elevação da quantidade de moléculas de soluto).

Assim, se tivessem sido trabalhados com concentrações superiores de Cd, possivelmente teria sido atingida a saturação da turfa ativada, cujo indicativo na isoterma seria a formação do platô. Esta constatação é um indicativo do aumento da capacidade de adsorção da turfa promovido pela ativação química, pois para a turfa *in natura* se atingiu o platô de constância da isoterma próximo a concentração de Cd de 58,00 mg L<sup>-1</sup> e para a turfa ativada até a concentração próxima de 160,00 mg L<sup>-1</sup> não foi atingida a saturação.

Figura 35: Comparação entre as isotermas, na forma linearizada, para a adsorção do cádmio



Fonte: O autor.

No estudo realizado por Franchi (2004), a porcentagem adsorvida do Cd pela turfa *in natura* e ativada foi decrescendo de acordo com o aumento da concentração inicial da solução. Analisando a mesma faixa de concentração inicial para ambos materiais, 10,00 mg L<sup>-1</sup> até 250,00 mg L<sup>-1</sup>, a porcentagem adsorvida pela turfa *in natura* variou de 89,00% para 10,00% e pela turfa ativada foi de 77,19% para 23,60%. Com exceção da concentração inicial igual a 10,00 mg L<sup>-1</sup>, a turfa ativada apresentou um melhor rendimento na adsorção do Cd em comparação a turfa *in natura*.

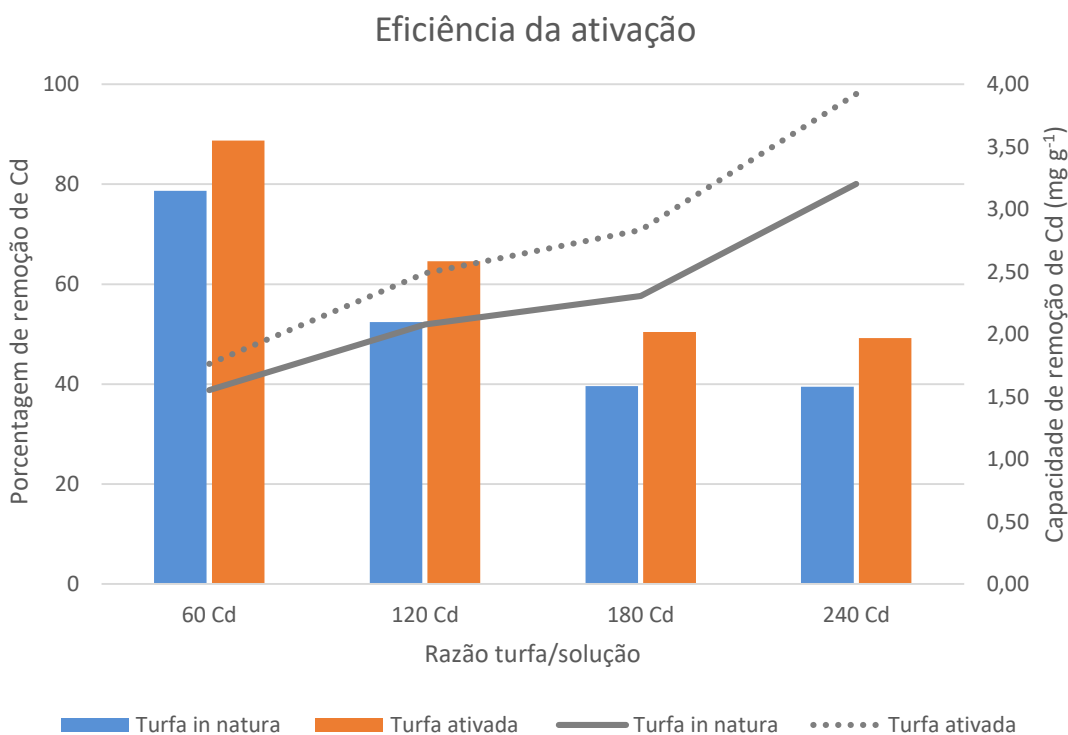
Além disso, o seu estudo demonstrou um aumento na capacidade de retenção do Cd em concentrações elevadas, em que a turfa *in natura* obteve uma porcentagem de remoção de apenas 10,00% na máxima concentração inicial estudada (250 mg L<sup>-1</sup>), enquanto que a turfa ativada demonstrou uma capacidade de 23,60% para essa mesma concentração e ainda apresentou uma remoção de 20,00% para uma concentração inicial de 300,00 mg L<sup>-1</sup>.

A Figura 36 demonstra uma comparação da eficiência de adsorção da turfa *in natura* do estudo realizado por Lima (2017) e dos resultados da turfa ativada obtido nesse trabalho. Ambos os materiais reativos apresentaram uma diminuição da capacidade adsorptiva do Cd conforme o aumento da concentração inicial, em que a variação da eficiência da turfa *in natura* alterou de 78,65% para 39,46% e da turfa ativada foi de 88,75% para 49,19%.

A capacidade de remoção de Cd, ou seja, a quantidade de Cd adsorvido por massa de turfa foi superior para a turfa ativada em todas as amostras estudadas, uma variação de 1,76 para 3,92 mg g<sup>-1</sup> (turfa ativada) em comparação a 1,55 para 3,20 mg g<sup>-1</sup> (turfa *in natura*) (Figura 36), demonstrando uma eficiência superior pela turfa após o tratamento químico.

A ativação permitiu um aumento em 22,50% na capacidade de remoção do Cd nas amostras 180 Cd e 240 Cd e analisando as isotermas obtidas, em que não há a formação de um platô na concentração máxima estudada, é possível que a turfa ativada consiga tratar concentrações iniciais de Cd superiores à turfa *in natura*.

Figura 36: Análise comparativa da porcentagem de adsorção do Cd pela turfa *in natura* e ativada



Fonte: O autor.

O aumento na eficiência de adsorção após a sua ativação se assemelha ao comportamento encontrado por outras pesquisas, como, Gosset, Trancart e Thévenot (1986); D'Ávila, Matos e Cavalcanti (1992), Batista et al. (2009), entre outros.

## 6. Conclusão

Os resultados da ativação química com HCl de concentração igual a 1M foram comparados com os dados da mesma turfa *in natura* encontrados na literatura, em que o pré-tratamento provocou uma diminuição do pH da turfa, passando de 5,1 referente a turfa *in natura* para um valor médio de 4,1, após a ativação. Em relação ao potencial de oxi-redução, a turfa ativada apresentou valores menores que a *in natura* (+321 mV e +432 mV, respectivamente).

Quanto a CE, o último processo de ativação requer diversas lavagens com água deionizada para a remoção de ácidos empregados anteriormente, podendo ter levado a redução de sais presentes originalmente no material. Isso fez com que houvesse a redução da CE da tufa *in natura* de 448  $\mu\text{S cm}^{-1}$  para 69,1 448  $\mu\text{S cm}^{-1}$  na turfa ativada.

A média da CTC da turfa ativada foi de 11,89  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ , um pouco superior da turfa *in natura* de 10,72  $\text{cmol}_c \text{kg}^{-1}$ . Na SE houve um aumento da turfa *in natura* para a ativada, passando de 83,91  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  para 93,04  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente.

Para finalizar a caracterização da turfa, o ensaio da MEV e EDS demonstraram a presença dos elementos: O, C, Ti, Fe, Si, K, Ca e Cu. Porém, o C encontrado não pode ser considerado, uma vez que ele pode não ser um elemento da turfa propriamente dita, dado que a turfa ativada foi coberta por uma camada de carbono antes da análise.

A capacidade de remoção de Cd para as amostras com concentrações iniciais de 60,00  $\text{mg L}^{-1}$ , 120  $\text{mg L}^{-1}$ , 180  $\text{mg L}^{-1}$  e 240  $\text{mg L}^{-1}$  para a turfa *in natura* foram 1,55  $\text{mg g}^{-1}$ , 2,08  $\text{mg g}^{-1}$ , 2,31  $\text{mg g}^{-1}$  e 3,20  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. Já para os resultados da turfa ativada para essas mesmas concentrações foram 1,76  $\text{mg g}^{-1}$ , 2,49  $\text{mg g}^{-1}$ , 2,83  $\text{mg g}^{-1}$  e 3,92  $\text{mg g}^{-1}$ , respectivamente. A ativação da turfa melhorou a sua capacidade de adsorção do Cd em todas as concentrações iniciais estudadas, chegando a um aumento de sua capacidade em 22,50% nas concentrações 180  $\text{mg L}^{-1}$  e 240  $\text{mg L}^{-1}$ . Além disso, a turfa ativada demonstrou ser eficiente para a remoção em concentrações iniciais elevadas de Cd, oposto ao demonstrado pela turfa *in natura*.

A partir dos dados da adsorção foram construídas isotermas Linear, de Freundlich e de Langmuir, a partir de suas formas linearizadas. A turfa *in natura* teve a isoterma de Langmuir como a mais adequada, como é possível ao analisar através do seu elevado coeficiente de determinação obtido ( $R^2 = 0,961$ ). Já a turfa ativada teve a isoterma Linear como a que melhor se ajustou, devido ao maior valor de  $R^2$  (0,954), possivelmente porque o intervalo de

concentrações iniciais de Cd utilizado neste trabalho não foi longo o suficiente para chegar a concentrações maiores, pelas quais a isoterma já mostraria um platô.

Dessa forma, a ativação da turfa demonstrou um aumento na sua capacidade de adsorção do Cd em relação a turfa *in natura*, apresentando um potencial efetivo de utilização como material reativo em barreiras reativas permeáveis para a remediação de águas subterrâneas contaminadas por Cd.

## 7. Referências Bibliográficas

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASES REGISTRY – ATSDR. **Toxicological profile for cadmium**. Atlanta: ATSDR, 487p., 2012.

AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C.; GUARINO, A. W. S.; Remoção de Metais Pesados de Efluentes Industriais por Aluminossilicatos. **Química Nova**. Vol. 25, nº 6B, p. 1145-1154, 2002.

BAILEY, S. E.; OLIN, T. J.; BRICKA, R. M.; ADRIAN, D. D.; A Review of Potentially Low-cost Sorbents for Heavy Metals. **Water Research**. V. 33, n. 11, p. 2469-2479.

BATISTA, A. P. S.; ROMÃO L. P. C.; ARGUELHO, M. L. P. M. GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. P. H.; PASSOS, E. A.; ROSA, A. H.; **Biosorption of Cr(III) using natura and chemically treated tropical peats**. Elsevier: Journal of Hazardous Materials 163. p. 517 – 523. 2009.

BLOWES, D. W.; PTACEK, C. J.; CHERRY, J. A.; GILHAM, R. W.; ROBERTSON, W. D.; Passive remediation of groundwater using in situ treatment curtains. **Geoenvironmental 2000**, ASCE: New Orleans, v. 2, p. 1588 – 1607. 1995.

BOSCOV, M. E. G.; **Geotecnia Ambiental**. São Paulo: Oficina de Textos, 2008.

BRASIL. **Lei nº 6.938, de 31 de agosto de 1981**. Dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente, seus fins e mecanismos de formulação e aplicação, e dá outras providências. Brasília, DF, 1981.

BRASIL. Ministério da Saúde. **Portaria nº 518/2004, 13 de março de 2004**. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância de qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União, Brasília, mar. 2006.

BRONSTEIN, K.; **Permeable Reactive Barriers for Inorganic and Radionuclide Contamination**. National Network of Environmental Management Studies Fellow. 2005. 50 p.

BROWN, P. A.; GILL, S. A.; ALLEN, S. J.; Metal Removal from Wastewater Using Peat. **Water Research**, v.34, n.16, p.3907-3916, 2000.

BULGARIU, L.; ROBU, B.; MACOVEANU, M.; The Pb(II) Sorption from Aqueous Solutions by Sphagnum Moss Pear. **Revista de Chimie**, v. 60, n.2, p.171-175, 2009.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Ficha de Informação Toxicológica. **Cádmio e seus compostos**. São Paulo. 2012. 3 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Conjunto Cohab – Heliópolis – Município de São Paulo**. São Paulo. 2013a. Disponível em < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/2013/11/22/conjunto-cohab-heliopolis-municipio-de-sao-paulo/>>. Acessado em 21 de julho de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Bairro de Jurubatuba – Município de São Paulo – Santo Amaro**. São Paulo: CETESB, 2013b. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/2013/11/22/jurubatuba/>>. Acesso em 21 de julho de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Valores Orientados para o Solo e Água Subterrânea no Estado de São Paulo 2014 (A)**. São Paulo: CETESB, 2014. 3p. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/solo/wp-content/uploads/sites/18/2014/12/valores-orientadores-nov-2014.pdf>>. Acesso em 21 de julho de 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Relação de áreas contaminadas e reabilitadas no Estado de São Paulo**. São Paulo: CETESB, 2017. 14p. Disponível em: < <https://cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/wp-content/uploads/sites/17/2018/01/Texto-explicativo.pdf>>. Acesso em 21 de julho de 2018.

COUILLARD, D.; *Appropriate Wastewater Management Technologies Using Peat*. **Environmental Systems**, v.21, p.1-20, 1992.

CRESCÊNCIO JÚNIOR, F.; **Estudo de Turfas em Laboratório como Barreira Reativa na Remediação de Aquíferos**. Tese (Doutorado). Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE. Rio de Janeiro. 2008.

D'ÁVILA, J.S.; MATOS, C. M.; CAVALCANTI, M. R.; Heavy metals from wastewater by using activated peat. **Water Science & Technology**, v. 26, n.9-11, p.2309-2312, 1992.

DISSANAYAKE, C. B.; WEERASOORIYA, S. V. R.; Pear as a Metal-Trapping Material in the Purification of Industrial Effluents, **International Journal of Environmental Studies**, pp. 233-238, 1981.

DON SCOTT, H.; **Soil Physics – Agricultural and Environmental Applications**. 2000. 421p.

EGENE, C. E.; POUCKE, R. V.; OK, Y. S.; MEERS, E.; TACK, F. M. G.; Impacto of organic amendments (biochar, compost and peat) on Cd and mobility and solubility in contaminated soil of the Campine region after three years. **Science of the Total Environment**. v. 626, p. 195-202. 2018.

EKMAN, E.; ASPLUND, D.; Peat in Wastewater Treatment. **International Peat Society Symposium Peat Chemistry and Physics**, Otaniemi. Technical Research Centre of Finland. Fuel and Lubricant Research Laboratory, Finland, Research Report nº5, 26p., 1975.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos.; **Manual de Métodos e Análises de Solo**. Centro Nacional de Pesquisa de Solos – 2ed. – Rio de Janeiro, 1997. p. 83-84.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. 1998. **Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation**. Disponível em < <https://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi/30003OIO.PDF?Dockey=30003OIO.PDF>>. Acessado em 22/05/2017.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY – EPA. **Permeable Reactive Barrier for Inorganic and Radionuclide Contamination**. 2005. 63p.

FAGUNDES, J. R. T.; ZUQUETTE, L. V.; **Capacidade de sorção de materiais inconsolidados residuais da Formação Botucatu, região de São Carlos (SP), Brasil**. Revista Brasileira de Geociências, v.39, n.3, set. 2009.

FERNANDES, L. H.; MAINIER, F. B.; Os Riscos da Exposição Ocupacional ao Cádmiio. **Revista Eletrônica Sistemas & Gestão**. v. 9, n° 2, p. 194-199, 2014. DOI: 10.7177/sg.2014.v9.n2.a3.

FOSTER, S.; HIRATA, R.; GOMES, D.; D'ELIA, M.; PARIS, M.; **Groundwater Quality Protection: a guide for water utilities, municipal authorities, and environment agencies**. Washington, DC. 2002. 103 p.

FRANCHI, J. C.; **Aplicação de turfa na recuperação de solos degradados pela mineração de areia**. 2000. 119f. Tese (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FRANCHI, J. G.; **A utilização de turfa como adsorvente de metais pesados**. O exemplo da contaminação da bacia do rio Ribeira de Iguape por chumbo e metais associados. 2004. 187f. Tese (Doutorado) – Instituto de Geociências, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

GARCIA, A.; SILVA JÚNIOR, E. M.; ZUQUETTE, L. V.; **Aspectos de sorção para materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil**. Revista da Escola de Minas, Ouro Preto, v.61, n.2, p.219 – 230, 2008.

GILES, C. H.; SMITH, D.; HUITSON, A.; A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm – I. Theoretical. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 47, n.3, p.755 – 765, 1973.

GOSSET, T.; TRANCART, J. L.; THÉVENOT, D. R.; Batch metal removal by peat – kinetics and thermodynamics. **Water Research**, v.20, n.1, p. 21-26, 1986.

GRAVELLE, D. V.; LANDREVILLE, A.; Caractérisation de la Tourbe Pour le Traitement des eaux usées D Abattoirs, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, p. 235-240, 1980.

GUIMARÃES, V.; **Resíduos de mineração e metalurgia: efeitos poluidores em sedimentos e em espécie biomonitora – Rio Ribeira de Iguape – SP**. Tese de Doutorado USP. Instituto de Geociências. São Paulo. Universidade de São Paulo (USP), 2007. 160p.

GUSMÃO, A. D.; **Projeto de Barreiras Reativas**. Universidade de Pernambuco. 1999. Disponível em < <https://www.abms.com.br/links/bibliotecavirtual/regeo99/1999-gusmao.pdf>>. Acessado em 20/07/2017.

INTERNATIONAL AGENCY FOR REAEARCH ON CANCER – IARC. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry. **IARC Monographs**. Lyon. v. 58. p. 119 – 237. 1993.

INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER – IARC. Arsenic, metals, fibres and dusts: A review of human carcinogens. **IARC Monographs**. Lyon. v. 100c. p. 121 – 145. 2012.

IRITANI, M. A.; EZAKI, S.; As Águas Subterrâneas do Estado de São Paulo. **Cadernos de Educação Ambiental**. São Paulo, Secretaria de Estado do Meio Ambiente - SMA, 2008. 104 p.

INTERNATIONAL PEAT SOCIETY – IPS. **Peatlands and peat**. Disponível em <<http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat>>. Acessado em: 21 Ago. 2017.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL – ITRC. **Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/ New Directions**. 2005. 118 p.

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL – ITRC. **Permeable Reactive Barrier: Technology Uptade**. 2011. 179 p.

KASEMODEL, M. C.; **Avaliação Integrada da Contaminação por Metais Potencialmente Tóxicos em Área de Disposição de Resíduos de Mineração de Chumbo – Adrianópolis (PR)**. 2017. 228f. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H.; **Trace elements in soils and plants**. 3<sup>a</sup> ed, Boca Raton: CRC Press, 2001. 331p.

KALMYKOVA, Y.; STRÖMVALL, A.-M.; STEENARI, B.-M.; Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on *Sphagnum* peat from solutions with low metal concentrations. **Journal of hazardous materials**, v. 152, p.885-891, 2008.

KAO, C. M.; LEI, S. E.; Using a peat biobarrier to remediate PCE/TCE contaminated aquifers. **Water Research**, v.34, n.36, p.835-845, 2000.

KOSAREVICH, I. V.; Structural-Rheological Properties of Peat Dispersions, **Torfyanaya Promyshlennost**, p. 16-18, 1988.

LAMIM, A. P. B.; JORDÃO, C. P.; PEREIRA, J. L.; BELLATO, C. R.; Caracterização química e física de turfa litorânea e avaliação competitiva por cobre e zinco. **Química Nova**, v.24, n.1, p. 18-23, 2001.

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. **Separation Science and Technology**, v. 49, p.101-111, 2014.

LAVRADAS, R. T.; **Determinação de metais (Cu, Fe, Zn, Pb, Cd e Ni) em tecidos de organismos marinhos da Baía da Ilha Grande, RJ, Brasil**. 2012. 111f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

LEITE, A. L.; **Migração de íons inorgânicos em alguns solos tropicais, com ênfase nos processos de sorção e difusão molecular.** 2001. 254f. Dissertação (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

LIMA, J. Z.; **Caracterização Geológica-Geotécnica e Estudo da Adsorção de Pb, Zn e Cd por Turfa e Compostos Orgânicos.** 2017. 360f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

LOURIE, E.; GJENGEDAL, E.; Metal sorption by peat and algae treated peat: Kinetics and factors affecting the process. **Chemosphere Journal**, v. 85, issue 5, p. 759-764, 2011.

MCKAY, G.; PORTER, J. F.; Equilibrium Parameters for the Sorption of Copper, Cadmium and Zinc Ions onto Peat. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v.69, n.3, p. 309-320, 1997.

MCLAUGHLIN, M. J.; SINGH, B. R.; **Cadmium in Soil and Plants.** Dordrecht: Kluwer, 1999. 269p.

MORROW, H.; **Cadmium and Cadmium Alloys.** In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 5<sup>o</sup> ed., vol 4. New York: John Wiley & Sons, p. 471-507, 2001.

MUNITA, C. S.; PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; **Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa.** Química Nova. Vol. 23, No. 4, 2000, p.477-481.

NASS, D. P.; O conceito de poluição. Revista Eletrônica de Ciências. São Carlos: Universidade de São Paulo/Instituto de Química, 2 p., 2002.

OLIVEIRA, S.; PASQUAL, A.; Avaliação de parâmetros indicadores de poluição por efluente líquido de um aterro sanitário. Artigo Técnico. **Engenharia Sanitária Ambiental.** Vol. 9, No 3, p. 240 – 249. 2004.

PEJON, O. J.; **Mapeamento geotécnico regional da folha de Piracicaba-SP (escala 1:100.000): Estudo de Aspectos metodológicos de caracterização e de apresentação de atributos.** 1992. 224f. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

PETRONI, S. L. G.; **Estudos de adsorção de zinco e cádmio em turfa.** Potencialidade de utilização de um bioadsorvedor natural em sistemas de tratamento de efluentes. 1999. 99f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN – SP, São Paulo, 1999.

PIAI, K. A.; FERREIRA, P. C.; TREVILATO, T. M. B.; SEGURA-MUÑOZ, S. I.; Análise dos níveis de metais em água subterrânea coletada à montante e jusante do aterro sanitário em Ribeirão Preto, Brasil. **Águas Subterrâneas**, v.20, n.1, p. 131-138, 2006.

PINTO, I. C.; **Monitoramento das Águas subterrâneas do aterro de resíduos de construção civil e inertes, no bairro Jd. Wenzel, em Rio Claro – SP.** 2010. 45f. Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2010.

POOTS, V. J. P.; MCKAY, G.; Flow Characteristics and Parameter Relating to the Use of Peat and Wood as Cheap Adsorbent Materials for Waste Water Purification, **Scientific Proceedings Royal Dublin Society**, p. 409-440, 1980.

RIZZUTI, A. M.; ELLIS, F. L.; COSME, L. W.; COHEN, A. D.; Biosorption of mercury from aqueous using highly characterised peats. **Mires and Peat**, v. 2, Article 02, p. 1 – 7, 2015.

ROY, W. R.; KRAPAC, I. G.; CHOU, S. F. J.; GRIFFIN, R. A.; **Batch type procedures for estimating soil adsorption of chemicals**. Technical resource document. EPA/530-SW-87-006-F, Cincinnati, EUA, 1992.

SILVA, D. A.; BRITO, J. O.; Pirólise de turfa e análise do seu carvão. **ACTA Amazônia**. p. 283 – 300. 1990.

SILVA, E. B.; **Teores de elementos potencialmente tóxicos em solos de uma bacia hidrográfica e avaliação de risco à saúde humana**. 2013. 91 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2013.

SIGRH – Sistema Integrado de Gerenciamento de Recursos Hídricos do Estado de São Paulo. Comitê da Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu. **Plano da Bacia Hidrográfica do Rio Mogi Guaçu 2016 – 2019**. 2015. Disponível em <[http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/9069/diagnostico\\_sintese\\_cbh-mogi.pdf](http://www.sigrh.sp.gov.br/public/uploads/documents/9069/diagnostico_sintese_cbh-mogi.pdf)>. Acessado em 01 de agosto de 2018.

SMITH, E. F.; MACCARTHY, P.; YU, T. C.; MARK JR. H. B.; Sulfuric Acid Treatment of Peat for Cation Exchange. **Water Pollution Control Federation**. Vol. 49, nº4, p. 663-668, 1977.

TAVARES, S. R. de L.; Remediação de solos e águas contaminadas por metais pesados: conceitos básicos e fundamentos. Joinville: Clube de Autores, 2013. Cap 2, p.61-90.

TEIXEIRA, W.; FAIRCHILD, T. R.; TOLEDO, M. C. M.; TAIOLI, F.; **Decifrando a Terra**. 1 ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2000. 624 p.

TRAMONTINA, J.; **Remoção de íons Cd<sup>2+</sup> de soluções aquosas por eletrodeposição em eletrodos de carbono vítreo reticulado**. 2003. 88f. Dissertação (Doutorado). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2003.

THUN, R.; FAGERNÃS, L.; BRANDT, J.; Use of Thermally Treated Peat for Water Purification, **Proceedings International Symposium on Peat Utilization**, Bemidji, Minnesota, U.S.A., C. H. Fuchsman and S.A. Spigarelli (eds.), Bemidji State University, Bemidji, Minnesota, U.S.A., 1983. p. 365-379.

WORLD WIDE FUND FOR NATURE – BRASIL. Cadernos de Educação Ambiental. **Água para Vida, Água para Todos: Livro das Águas**. Brasília, 2006. 72 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Trace elements in human nutrition and health**. Geneva. 1996. 361 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. Preventing Disease Through Healthy Environments. **Exposure to Cadmium: a major public health concern**. 2010. 4 p.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. **Guidelines for drinking-water quality**. 4th ed. Geneva, 2011. 565p.

ZUQUETTE, L. V.; SILVA, Jr, E. M.; GARCIA, A.; Aspectos de sorção para os materiais inconsolidados da região de São Carlos (SP), Brasil. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v.6, n.2, 2008.