



UFAL

INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA

OSÉAS SILVA SANTOS

**ADSORÇÃO DE MICRONUTRIENTES E METAIS
POTENCIALMENTE TÓXICOS POR TORTA DE FILTRO DA
CANA-DE-AÇUCAR: INFLUÊNCIA DA MATÉRIA ORGÂNICA NA
INTERAÇÃO DESSES ELEMENTOS NO AMBIENTE.**

Universidade Federal de Alagoas

**Campus A. C. Simões
Tabuleiro do Martins
57072-970 - Maceió-AL**

2014

OSÉAS SILVA SANTOS

**ADSORÇÃO DE MICRONUTRIENTES E METAIS POTENCIALMENTE
TÓXICOS POR TORTA DE FILTRO DA CANA-DE-AÇÚCAR: INFLUÊNCIA
DA MATÉRIA ORGÂNICA NA INTERAÇÃO DESSES ELEMENTOS NO
AMBIENTE.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia (IQB) da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof^o Dr. Wander Gustavo Botero

Maceió
2014

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Maria Auxiliadora G. da Cunha

S237a Santos, Oséas Silva.

Adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por torta de filtro da cana-de-açúcar : influência da matéria orgânica na interação desses elementos no ambiente / Oséas Silva Santos. - 2014.
105 f. : il., graf.

Orientadora: Wander Gustavo Botero.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2014.

Bibliografia. f. 87-99
Anexos: f. 100-105.

1. Adsorção. 2. Torta de filtro. 3. Micronutrientes. 4. Metais potencialmente tóxicos. 5. Substâncias húmicas e complexação, I. Título.

CDU: 544.723.52:504



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1144
Email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da defesa de Dissertação do mestrando **Oséas Silva Santos**, intitulada: **“Adsorção de Micronutrientes e Metais Potencialmente Tóxicos por Torta de Filtro da Cana-de-Açúcar: Influência da Matéria Orgânica na Interação desses Elementos no Ambiente”**, apresentada ao PPGQB/UFAL em 27 de fevereiro de 2014, as 08:30 h, na Sala Aulas do PPGQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Vinicius Del Colle
Coorientador - PPGQB/UFAL/Arapiraca

André Gustavo Ribeiro Mendonça
IQB/UFAL

Josué Carinhonha Caldas Santos
PPGQB/IQB/UFAL

Andréa Pires Fernandes
PPGQB/IQB/UFAL

Dedico esse trabalho à minha família,
amor e amigos, pelo incentivo em
todos os momentos de minha vida.

“o êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter-me dado forças para enfrentar todos os obstáculos que são inerentes à vida e por mais esta conquista, transformando este período em tempo de crescimento e amadurecimento pessoal.

À Universidade Federal de Alagoas e ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia, pela oportunidade de aperfeiçoamento concedida e pela estrutura oferecida.

A Universidade Federal de Sergipe e ao Programa de Pós-Graduação em Química, em especial aos docentes e discentes.

Ao Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica natural – LEMON, da Universidade Federal de Sergipe – UFS, Campus São Cristóvão, em especial o colega Bruno Araújo pela colaboração.

Ao professor Dr^o Wander Gustavo Botero, pela orientação, incentivo, confiança, ensinamentos e conselhos durante essa longa convivência, principalmente por ser exemplo admirável como docente e orientador.

Ao professor Prof^o Dr^o. Josué Carinhanha Caldas Santos por aceitar o convite de fazer parte da banca e ter colaborado pela melhoria do trabalho.

Aos professores, Dr^o. Vinicius Del Colle, Dr^o. André Gustavo Ribeiro Mendonça, Dr^a. Silvia Helena Cardoso e Dr^a. Andréa Pires Fernandes por aceitarem o convite de fazer parte da banca pela amizade e incentivo.

A toda equipe do Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste – LCAA, compreensão e ajuda na realização deste trabalho, em especial as alunas de iniciação científica, Amanda Paulina, Rosany Mary, aos agregados Antônio Rodrigues e Tamyris Farias ao colaborador Artur Neto e a Mestre Shênia Oliveira, todos foram muito importantes para a finalização deste trabalho.

Aos colegas Mestre Silvânio Severo pela amizade e ajuda na execução dos experimentos e ao caro Carlos Barbosa pela amizade, companheirismo, incentivo e pela hospedagem durante 4 meses em São Cristóvão para a realização de outras etapas da minha

vida acadêmica. As minhas amigas Greicy Kelly e Monyk Melo que fazem parte da minha vida acadêmica desde a graduação e que hoje estão na mesma luta.

Aos meus pais Vicente Vitorino e Ivonete Luiza, que sempre me motivaram nas decisões tomadas em minha vida profissional e acadêmica, aos meus irmãos Radja Santos, Nadja Santos e Samuel Santos e a toda minha família, que é a minha base, a minha fortaleza, pelo carinho nesses anos movimentados e agitados e pela motivação na realização desse sonho e por acreditarem que eu chegaria ao fim dessa jornada.

A todos os meus amigos que estiveram ao meu lado em todos os momentos oferecendo seus ombros nos momentos mais delicados e seus sorrisos nos momentos de alegria.

Ao CNPQ pelo financiamento do projeto.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo

Enfim a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, os meus agradecimentos.

“O êxito da vida não se mede pelo caminho que você conquistou, mas sim pelas dificuldades que superou no caminho.”

Abraham Lincoln

RESUMO

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a adsorção de micronutrientes (cobre(II), níquel(II) cromo(III)) e metais potencialmente tóxicos (cádmio(II) e chumbo(II)) por resíduo da indústria sucroalcooleira (torta de filtro) e avaliar a interação de substâncias húmicas extraídas desses resíduos com os micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por capacidade de complexação. Deste modo, foi comparada as tortas de filtro coletadas em duas localidades diferentes: Na cidade de Maceió no estado de Alagoas (TF/AL), e na cidade de Jaboticabal do estado de São Paulo (TF/SP). A metodologia experimental do estudo consistiu, primeiramente, na caracterização físico-química das TF/AL e SP por determinação de do teor de matéria orgânica (MO), análise termogravimétrica (TG) e espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF). Posteriormente, foi avaliada a capacidade de adsorção para os íons metálicos: Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) e Cr(III) ,em sistema mono e multimetálico, para as duas matrizes nos valores de pH 4,0; 6,0 e 8,0. A faixa de tempo para o estudo foi de 10 – 2880 min. De acordo com os resultados de adsorção, para todos os íons em solução monometálica, houve uma retenção acima de 90% nos tempos iniciais (até 240 min) para as suas matrizes nos valores de pH avaliados. Em solução multimetálica, para as duas matrizes, houve um decréscimo no comportamento de retenção nos tempos iniciais devido a competição entre os íons em adsorver nas TF, aumentando a adsorção com o tempo, exceto para o íon Pb^{2+} que teve uma retenção semelhante em solução multimetálica para todos os tempos e pH avaliados. Em geral, para as duas soluções, o perfil de adsorção em pH 6,0 apresentou resultados acima de 90% quando comparado com outras matrizes similares. De acordo com os estudos cinéticos em pH 6,0 o processo de adsorção dos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos para as TF/AL e SP segue, preferencialmente, o modelo cinético de pseudosegunda ordem. Os dados cinéticos de adsorção foram melhor ajustados com o modelo de pseudosegunda ordem, a qual forneceu os melhores coeficientes de correlação (r) para todos os íons analisados nas TF/AL e SP com as soluções mono e multimetálica. A adsorção dos íons se deve ao elevado teor de matéria orgânica (MO) e também aos grupos funcionais presentes nas amostras, como grupos carboxílicos e seus ésteres, de acordo as caracterizações. Foi feito a extração das substâncias húmicas das tortas de filtro de Alagoas e São Paulo (SHTF/AL e SP) e caracterizadas por razão E4/E6, indicando que as SHTF/SP apresentam estruturas mais aromáticas corroborando com os resultados de IV-TF. Para as SHTF/AL e SP foram realizados estudos de capacidade de complexação (CC) para os micronutrientes e metais potencialmente tóxicos. A CC dos metais avaliados foram semelhantes, sendo que a CC para o íon Pb^{2+} complexado nas SHTF/AL apresentou uma porcentagem de complexação bem superior que a SHTF/SP. De uma forma geral, constatou-se que as TF/AL e SP e as SHTF/AL e SHTF/SP apresentam viabilidade de aplicação em sistemas aquáticos poluídos para adsorção/complexação de metais.

Palavras-chave: adsorção, torta de filtro, micronutrientes, metais potencialmente tóxicos, substâncias húmicas e complexação.

ABSTRACT

The main objective this work was to study the adsorption of micronutrients (copper(II), nickel(II), chromium(III)) and potentially toxic metals (cadmium(II) and lead(II)) for residue of the sugarcane industry (filter cake) and to evaluate the interaction of humic substances extracted from these waste micronutrients and potentially toxic metals by complexation capacity. Thus was compared filter cakes collected at two localities: In the city of Maceio in Alagoas (TF/AL), and the city of Jaboticabal the state of São Paulo (TF/SP). The experimental methodology of the study was first, the physical-chemical characterization of the TF/AL and SP for determination of soil organic matter (OM), thermogravimetric analysis (TGA) and infrared absorption spectrometry with Fourier transform (FTIR). Subsequently, was evaluated the adsorption capacity for metal ions: Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Cr(III), in mono and multimetallic system for the two arrays values in pH 4,0; 6,0 and 8,0. The time range for the study was 10 – 2880 min. According to the results of adsorption for all ions in solution monometallic, there was a retention of over 90 % at the initial time (up to 240 min) to its arrays of pH values evaluated. In multimetallic solution for both matrices, there was a decrease in retention behavior in earlier times due to competition between the ions adsorb to TF, increasing the adsorption time, except for the Pb²⁺ ion had a similar retention multimetallic solution for all times and pH evaluated. In general, for both solutions, the adsorption profile at pH 6,0 results presented above 90% when compared to similar matrices. According to the kinetic studies at pH 6,0 the adsorption of potentially toxic metals and micronutrients for the TF/AL and SP follows, preferably, the pseudosegunda order kinetic model. The kinetic adsorption data were best fitted with the model pseudosegunda order, which provided the best correlation coefficients (r) for all ions analyzed in TF/AL and SP with mono and multimetallic solutions. The adsorption of ions is due to the high content of organic matter (OM) and also to the functional groups present in the samples, such as carboxylic groups and esters, according characterizations. Extraction of humic substances filter cake Alagoas and São Paulo (SHTF/AL and SP) filter and characterized by E₄/E₆ ratio was made, indicating that the SHTF/SP exhibit more aromatic structures corroborating the results of FTIR. For SHTF/AL and SP studies of complexation capacity (CC) for micronutrients and potentially toxic metals were performed. The CC reviews of metals were similar, and the CC for the Pb²⁺ ion complexed in SHTF/AL showed a much higher percentage of complexing the SHTF/SP. In general, it was found that the TF/AL and SP and SHTF/AL and SHTF/SP have potential application in aquatic systems polluted for adsorption/complexation of metals.

Keywords: adsorption, filter cake, micronutrients and potentially toxic metals, humic substances and complexing.

Listas de Figuras

Figura 1:	As áreas de concentração de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil.	21
Figura 2:	Resíduos gerados e seus usos na agroindústria da cana-de-açúcar.	22
Figura 3:	Coleta da torta de filtro nos filtros rotativos após o processo de extração da sacarose.	23
Figura 4:	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cu (II) em função do pH da solução.	28
Figura 5:	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cd(II) em função do pH da solução.	29
Figura 6:	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Pb(II) em função de pH da solução.	30
Figura 7:	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Ni(II) em função do pH da solução.	31
Figura 8:	Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr(III) em função do pH da solução.	32
Figura 9:	Diagrama esquemático da interação entre os três componentes do sistema de adsorção	33
Figura 10:	Coleta de amostra de torta de filtro na usina de cana-de-açúcar, obtida diretamente nos filtros.	42
Figura 11:	Esquema do sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial (UF-FT). Condições: sistema de ultrafiltração equipado com membrana de celulose com porosidade de 1 kDa e 47 mm de diâmetro, [SH] = 100 mg L ⁻¹ , pH = 6,0 em temperatura ambiente de 25 °C ±2.	45
Figura 12:	Preparo da solução SH 100 mg L ⁻¹ (SHTF/AL e SP) para estudos de complexação de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos em solução mono e multimetálica.	45
Figura 13:	Curva de TG para as amostras (A) torta de filtro Alagoas e (B) torta de filtro São Paulo.	49
Figura 14:	Espectros na região do infravermelho das amostras TF/AL e TF/SP.	50
Figura 15:	Espectro na região do infravermelho das amostras SHTF/AL e SHTF/SP.	54

- Figura 16:** Perfil de adsorção do Cr(III) por amostras de tortas de filtro in natura. 57
Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).
- Figura 17:** Perfil de adsorção do Cu(II) por amostras de tortas de filtro in natura. 62
Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0)
- Figura 18:** Perfil de adsorção do Pb(II) por amostras de tortas de filtro in natura. 66
Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).
- Figura 19:** Perfil de adsorção do Ni(II) por amostras de tortas de filtro in natura. 70
Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).
- Figura 20:** Perfil de adsorção do Cd(II) por amostras de tortas de filtro in natura. 74
Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).
- Figura 21:** Representação da curva para determinação da capacidade complexante 83

de substâncias húmicas de Alagoas e São Paulo.

- Figura 22:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cd(II). 87
- Figura 23:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cr(III). 88
- Figura 24:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Pb(II). 88
- Figura 25:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Ni(II). 89
- Figura 26:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cu(II). 89
- Figura 27:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cd(II). 90
- Figura 28:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cr(III). 91
- Figura 29:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Pb(II) 91
- Figura 30:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Ni(II) 92
- Figura 31:** Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cu(II). 92

Lista de Tabelas

Tabela 1:	Safra 2012/2013 de cana de açúcar moída no Brasil.	22
Tabela 2:	Características e condições operacionais utilizadas no ICP OES com vista axial.	41
Tabela 3:	Teores de matéria orgânica (MO) determinados nas amostras de torta de filtro in natura coletadas no estado de Alagoas (TF/AL) e em São Paulo (TF/SP).	48
Tabela 4:	Teores de umidade, MO e cinzas nas amostras TF/SP e AL in natura de acordo com a análise termogravimétrica.	50
Tabela 5:	Comparação da E4/E6 entre as substâncias húmicas (SHTF/AL e SHTF/SP).	53
Tabela 6:	Adsorção de Cr(III) em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	60
Tabela 7:	Adsorção de Cr(III) em solução multimetálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	61
Tabela 8:	Adsorção de Cu(II) em solução monometálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	64
Tabela 9:	Adsorção de Cu(II) em solução multimetálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	65
Tabela 10:	Adsorção de Pb(II) em solução monometálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	68
Tabela 11:	Adsorção de Pb(II) em solução multimetálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	69
Tabela 12:	Adsorção de Ni(II) em solução monometálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	72
Tabela 13:	Adsorção de Ni(II) em solução multimetálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	73
Tabela 14:	Adsorção de Cd(II) em solução monometálica por TF/AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.	76
Tabela 15:	Adsorção de Cd(II) em solução multimetálica por TF/AL e SP nos	77

valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 16:	Parâmetros de cinética de adsorção da solução monometálica da Torta de filtro In natura de AL e SP, pH = 6,0.	79
Tabela 17:	Parâmetros de cinética de adsorção da solução Multimetálica da Torta de filtro In natura de AL e SP, pH = 6,0.	80
Tabela 18:	Capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de Alagoas e São Paulo por micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.	83

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1:	Modelo de Pseudoprimeira Ordem.	35
Equação 2:	Linearização da equação do modelo de pseudoprimeira ordem.	35
Equação 3:	Modelo de Pseudosegunda Ordem.	36
Equação 4:	Linearização da equação do modelo de pseudosegunda ordem	36
Equação 5:	Modelo de Difusão Intrapartícula.	36
Equação 6:	Modelo de Elovich.	37
Equação 7:	Integral da equação do modelo de Elovich.	37
Equação 8:	Determinação da massa de soluto adsorvida da solução por unidade de massa.	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μm	Micrômetro
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AF	Ácido Fúlvico
AH	Ácido Húmico
AL	Alagoas
ATG	Análise termogravimétrica
CC	Capacidade de complexação
CTC	Capacidade de troca de cátions
E4/E6	Razão entre as absorvâncias ou 1/log da refletância em 465 e 665 nm
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
HU	Humina
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
ICPOES	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio indutivamente acoplado
IHSS	International Humic Substances Society
kg	Quilograma
LCAA	Laboratório de Ciências Ambientais do Agreste
LEMON	Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica natural
ln	Logaritmo natural

Log	Logaritmo
m/m	Massa por massa
mg	Miligrama
min	Minuto
mm	Milímetros
MO	Matéria Orgânica
RMN	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear
pH	Potencial Hidrogeniônico
SH	Sustâncias Húmicas
SHTF/AL	Substâncias húmicas de torta de filtro de Alagoas
SHTF/SP	Substâncias húmicas de torta de filtro de São Paulo
SP	São Paulo
t	Toneladas
TF	Torta de filtro
TF/AL	Torta de filtro Alagoas
TF/SP	Torta de filtro São Paulo
UFAL	Universidade Federal de Alagoas
UFS	Universidade Federal de Sergipe
α_s	Estiramentos simétricos
α_{ss}	Estiramentos assimétricos

Sumário

INTRODUÇÃO.....	21
1. REVISÃO DA LITERATURA	21
1.1 Cultura da cana-de-açúcar.....	21
1.2 Torta de filtro – TF	23
1.3 Substâncias húmicas – SH	25
1.4 Elementos potencialmente tóxicos.....	27
1.5 Processo de adsorção	32
1.6 Capacidade complexante	34
1.7 <i>Cinética</i> de adsorção	35
1.7.1 Modelo de pseudoprimeira ordem.....	35
1.7.2 Modelo de pseudosegunda ordem	35
1.7.3 Modelo de difusão intrapartícula.....	36
1.7.4 Modelo de Elovich	37
1.8 Justificativa	37
2 OBJETIVOS.....	39
2.1 Objetivos gerais	39
2.2 Objetivos específicos	39
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Reagentes e soluções	40
3.2 Condições instrumentais de análise	40
3.3 Coleta e preparo das amostras.....	41
3.4 Caracterização das amostras de torta de filtro (TF)	42
3.4.1 Teor de matéria orgânica (MO).....	42
3.4.2 Análise termogravimétrica (ATG).....	42

3.4.3	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF).....	43
3.5	Extração e purificação das substâncias húmicas.....	43
3.6	Caracterização das amostras de substâncias húmicas extraídas de amostras de torta de filtro (SHTF).....	44
3.6.1	Razão E_4/E_6	44
3.6.2	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF).....	44
3.7	Determinação da capacidade complexante de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por substâncias húmicas de torta de filtro.	44
3.8	Estudos de adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro <i>in natura</i>	46
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
4.1	Caracterização das amostras de torta de filtro	48
4.1.1	Matéria orgânica (MO).....	48
4.1.2	Análise termogravimétrica (TG)	48
4.1.3	Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF) das TF de AL e SP	50
4.2	Caracterização das substâncias húmicas extraídas das amostras de torta de filtro Alagoas e São Paulo.	52
4.2.1	Razão E_4/E_6 das substâncias húmicas.....	52
4.2.2	Espectrometria de Absorção no Infravermelho das SH de AL e SP	53
4.3	Estudos de adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro <i>in natura</i>	55
4.4	Estudo cinético.....	78
4.5	Capacidade complexante de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de substâncias húmicas de Alagoas e São Paulo utilizando sistema de ultrafiltração tangencial.....	82
5	CONCLUSÕES	85

Anexo A.....	87
REFERÊNCIAS	93

INTRODUÇÃO

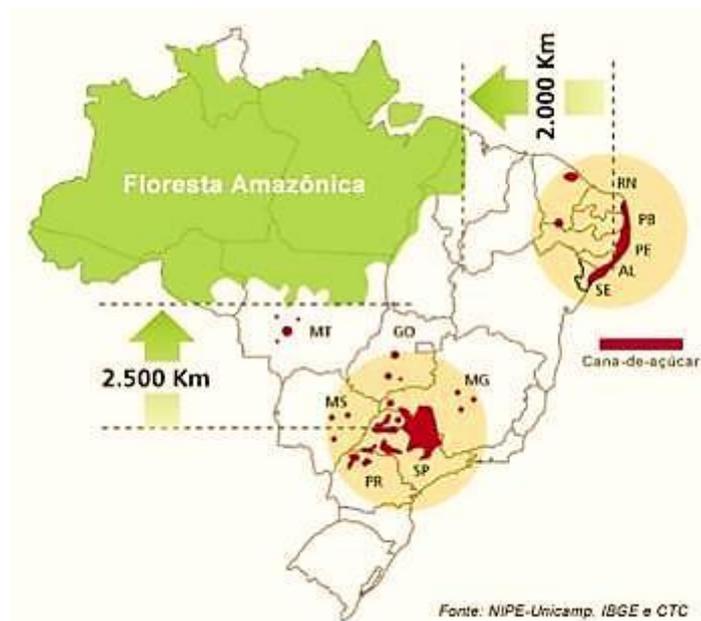
1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Cultura da cana-de-açúcar

Introduzida no período colonial, a cana-de-açúcar (*Saccharum spp.*) se transformou em uma das principais culturas da economia brasileira. O setor da indústria canavieira tem um papel vital na economia mundial.

A grande importância da cana-de-açúcar no Brasil se deve à contribuição econômica e social que desempenha para o país, caracterizando-se como a segunda cultura mais importante para o agronegócio brasileiro. Ocupa cerca de 7 milhões de hectares ou cerca de 2% de toda a terra arável do país, tornando o Brasil o maior produtor mundial, seguido por Índia, Tailândia e Austrália (CHAUHAN et al., 2011). As regiões de cultivo são Sudeste, Centro-Oeste, Sul e Nordeste (Figura 1), permitindo duas safras por ano, produzindo cerca de 31 mil toneladas de açúcar e mais de 27 milhões de litros de etanol por ano no Brasil (ÚNICA, 2013).

Figura 1: As áreas de concentração de cultivo de cana-de-açúcar no Brasil.



Segundo o Ministério da Agricultura (2013), o Brasil deve alcançar taxa média de aumento da produção de 3,25%, até 2018/2019. Para a safra de 2012/2013 o Brasil produziu aproximadamente 2.353.912 toneladas (t) de torta de filtro (Tabela 1), sendo, 1t: 40 kg de cana de açúcar por torta de filtro.

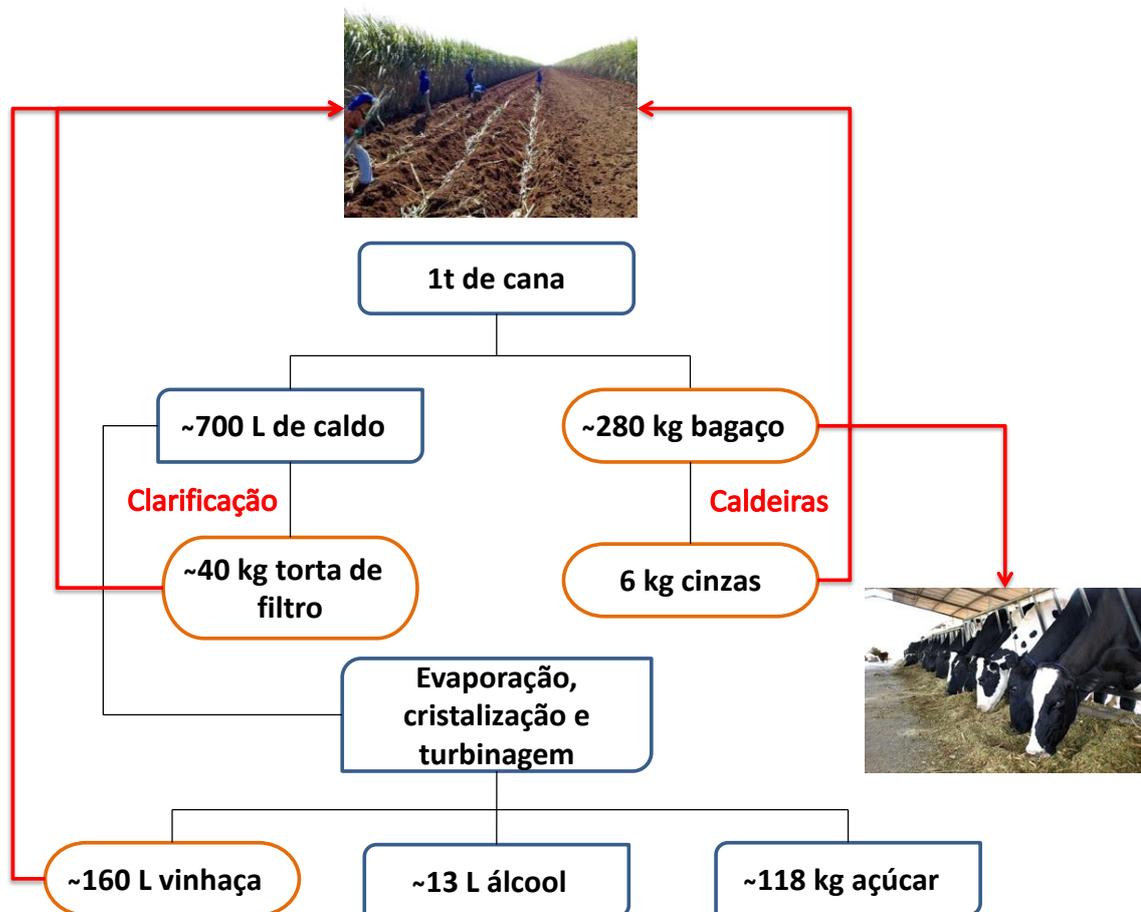
Tabela 1: Safra 2012/2013 de cana de açúcar moída no Brasil.

Região	Cana de açúcar (mil toneladas)
Alagoas	23.460
São Paulo	329.923
Região Centro-Sul	532.758
Região Norte-Nordeste	55.720
Brasil	588.478

Fonte: UNICA, e MAPA. www.unica.com.br/unicadata

O processo industrial da agroindústria canavieira apresenta como resíduos a vinhaça, a torta de filtro, o bagaço e as cinzas da caldeira (Figura 2). Seus resíduos podem ser reciclados e utilizados na própria produção sucroalcooleira.

Figura 2: Resíduos gerados e seus reusos na agroindústria da cana-de-açúcar.



Fonte: Autor

A vinhaça é geralmente utilizada na fertirrigação da cana-de-açúcar, a torta de filtro e as cinzas da caldeira são aplicadas como adubo (MARIA, 2011; RAMALHO e SOBRINHO, 2001) e o bagaço como complemento na alimentação animal. A aplicação desses compostos no solo como fonte de nutrientes pode representar uma alternativa importante e de baixo custo, podendo favorecer o desenvolvimento vegetal e diminuir o impacto ambiental do lançamento desses materiais em mananciais e ecossistemas, reduzindo a contaminação ambiental e os custos com adubação (ADORNA, 2011).

A torta de filtro é utilizada como adubação sem uma dinâmica de aplicação podendo ocasionar problemas ambientais como o excesso da aplicação pode ter efeitos de contaminação no solo pelos nutrientes presentes na TF e por lixiviação pode elevar os níveis desses nutrientes em ambientes aquáticos.

1.2 Torta de filtro – TF

A torta de filtro – TF (Figura 3) é um resíduo composto da mistura de bagaço moído e lodo da decantação do processo de tratamento e clarificação do caldo da cana-de-açúcar (ALMEIDA, 1944 e SANTOS et al., 2009), proveniente da agroindústria canavieira, obtida nos filtros rotativos após extração da sacarose residual da borra (NARDIN, 2007).

Figura 3: Coleta da torta de filtro nos filtros rotativos após o processo de extração da sacarose.



Esse subproduto apresenta altos teores de matéria orgânica, principalmente proteínas e lipídeos, é rica em cálcio, nitrogênio, potássio e fósforo, sendo, sua composição variável e suas características são dependentes da variedade da cana, tipo de solo e da sua maturação. Cada tonelada de cana moída gera, aproximadamente de 30 a 40 kg de TF (ALMEIDA, 1944; DEMATTÊ et al., 2005 e SANTOS et al., 2010).

A maior vantagem de se aproveitar os subprodutos da indústria canavieira é a disponibilização da matéria orgânica para o solo e para a planta. Trazendo uma série de benefícios físicos (aumento da capacidade de retenção e de infiltração d'água no solo, e amortecimento térmico), químicos (aumento da capacidade de troca de cátions (CTC) do solo, fornecimento de macro e micronutrientes, liberação lenta dos nutrientes e redução da fixação de fósforo) e biológicos (melhoria do conjunto de microrganismos do solo e disponibilização de nutrientes) e em menor proporção para mitigação de solos (JORGE, 2009; CERETTA et al., 2003; ROCHA et al., 2004; MELO et al., 2008).

Vários trabalhos vêm sendo feitos, a fim de avaliar a resposta de diversas culturas pela aplicação da torta de filtro (JORGE, 2009; BUSATO et al., 2010; SANTOS, 2009). JORGE (2009) avaliou a aplicação de turfa e torta de filtro na mitigação de solos contaminados, e mostrou que a torta de filtro foi o material que mais contribuiu para o aumento do teor de matéria orgânica do solo e que sua aplicação aumentou significativamente os teores de P, K, Ca e do micronutriente Mn no solo.

Estudos propostos por BUSATO et al., (2010) avaliaram o efeito de ácidos húmicos extraídos de torta de filtro como promotores de crescimento radicular de vegetais e sugerem que esse material pode ser utilizado como estimulador do crescimento de plantas.

Segundo MARCHETI (2013), a torta de filtro é um excelente produto orgânico para a recuperação de solos exauridos ou de baixa fertilidade. FERREIRA et al., (1986) apresentam a composição média da torta de filtro, sendo 1,1 – 1,4% de N; 1,04 – 2,55% de P₂O₅; 0,3 – 0,96% de K₂O; 4,07 - 5,46 de CaO; 0,15 – 0,56% de MgO e 2,70 – 2,96 de SO₄²⁻. NUNES JÚNIOR (2008) completa, mostrando que a torta de filtro também é rica em micronutrientes: 0,8 – 1,2% (m/m) de ferro (Fe), 500 – 800 mg kg⁻¹ de manganês (Mn), 40-80 mg kg⁻¹ de cobre (Cu) e 150-220 mg kg⁻¹ de zinco (Zn).

A torta de filtro, segundo ROSSETTO e DIAS (2005), quando incorporada ao solo, em doses elevadas, apresenta propriedades corretivas da acidez do solo, devido aos efeitos quelantes da matéria orgânica sobre o alumínio. Por ser um material orgânico, a torta de filtro mostra elevada capacidade de retenção de água a baixas tensões e esta propriedade contribui

tanto para aumentar a produtividade da cana-de-açúcar, especialmente em regime não irrigado, como para assegurar melhor brotação em plantios realizados em épocas desfavoráveis (ROSSETO e DIAS, 2005; SANTOS et al., 2010).

Para a reutilização ou reciclagem do uso de resíduos, tanto na agricultura ou em outra atividade qualquer, deve-se conhecer a legislação existente sobre o assunto. Neste contexto, pode-se destacar a norma da Associação Brasileira de Normas Técnicas sobre resíduos sólidos (ABNT-NBR-10004), que classifica os resíduos de acordo com algumas de suas propriedades, e alguns aspectos das legislações federal e estaduais ligadas ao uso agrícola de resíduos. De acordo com a classificação de resíduos apresentada na ABNT-NBR-10.004, a torta de filtro é enquadrada na classificação de resíduos não inertes (classe II A) - Não inertes podem apresentar propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água.

Dessa forma é importante ter o máximo de informações sobre a torta de filtro principalmente sobre a influência da matéria orgânica e as substâncias húmicas no processo de adsorção e complexação, respectivamente, de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

1.3 Substâncias húmicas – SH

As substâncias húmicas são compostos orgânicos refratários, de cor escura que ocorrem em solos, sedimentos e águas como resultado da transformação química e biológica de resíduos vegetais e animais (ZACCONE et al., 2009). São formadas naturalmente a partir da decomposição de tecidos de plantas, metabolismo ou catabolismo de microrganismos ou de ambos, sendo de fundamental importância para o crescimento de plantas e controle bioquímico do carbono orgânico no ecossistema global (CARVALHO, 2011).

As substâncias húmicas (SH) são os principais componentes da matéria orgânica natural (BURBA et al., 1994; BURBA, 1994), sendo constituída por uma mistura de moléculas orgânicas com estrutura não definidas (PEÑA-MÉNDES et al., 2005). As características estruturais das SH e o grande número de grupos funcionais presentes em sua estrutura, influenciam no comportamento dos micro, macronutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente, sendo dependentes de algumas propriedades como temperatura e pH no processo de adsorção (BURBA et al., 1994; ROCHA e ROSA, 2003).

As SH podem ser fracionadas em função da sua solubilidade:

- ácidos fúlvicos, fração das SH solúveis a diferentes intervalos de pH;

- ácidos húmicos, insolúveis em meio ácido, inferior a pH 2,0 e solúveis em meio básico e
- humina, fração insolúvel aos diferentes intervalos de pH.

No ambiente, os íons e SH apresentam variadas ligações e os mesmos podem distribuir-se em complexas trocas entre solução e fase sólida. Além do transporte, armazenamento e ação das espécies no ambiente, que dependem também da estabilidade do complexo íon-SH, e da afinidade pela qual as SH apresentam pelas diferentes espécies.

A (bio)disponibilidade de nutrientes e metais potencialmente tóxicos no ambiente depende da sua forma química e a sua toxicidade está relacionada com a atividade do íon livre (BOTERO et al., 2010; OLIVEIRA et al., 2009). Assim, as interações das espécies metálicas com ligantes orgânicos naturais formando complexos com esses elementos, são controladoras destas espécies no ecossistema. Neste sentido, é importante um conhecimento detalhado dessas interações sendo, condição essencial para estudos de toxicidade, acumulação, contaminação e disponibilidade dessas espécies em diferentes sistemas ambientais (ROSA e ROCHA, 2003).

Os complexos formados possuem diferentes estabilidades, as quais são altamente dependentes do pH, força iônica, concentração de SH e condições redox (AQUINO et al., 2008). As substâncias húmicas contêm vários sítios complexantes por molécula, resultando alta estabilidade termodinâmica dos complexos formados, alterando sobremaneira a forma química (especiação) do metal em solução (NEUBECKER & ALLEN, 1983). A capacidade de formar complexos com metais é devida principalmente, ao alto teor de grupos funcionais contendo oxigênio, os quais incluem grupos carboxílicos, fenólicos, enólicos e alcoólicos (OLIVEIRA, et al., 2007) . tendo, os grupos nitrogenados, em menor proporção, a formação de complexos.

Diferentes metodologias analíticas são utilizadas na modelagem da capacidade complexante entre SH e diferentes substâncias dissolvidas em águas naturais. O procedimento baseado em ultrafiltração (UF) tem se mostrado vantajoso no estudo de interação de diferentes substâncias, por exemplo, espécies metálicas, em baixas concentrações e SH (BURBA et al., 2001 e ROMÃO et al., 2007), pois a sensibilidade está limitada à técnica de determinação (ex.: espectrometria de absorção ou emissão atômica; cromatografia) e não possui limitação quanto à natureza da substância em questão (SANTOS *et al.*, 2007; BURBA *et al.*, 2004)

1.4 Elementos potencialmente tóxicos

Uma atenção especial vem sendo dada aos impactos causados pelos processos industriais, onde são utilizados muitos elementos químicos que geram impactos ambientais principalmente, pela utilização de metais potencialmente tóxicos. Essas espécies, quando lançadas no meio ambiente sem tratamento adequado, podem contaminar os recursos hídricos, o solo e a atmosfera, o que pode causar sérios problemas à saúde humana, aos recursos vivos e sistemas ecológicos (LAUS, 2011).

Na lista de poluentes prioritários (List Black), das agências de controle ambiental do mundo, estão inclusos treze elementos que são reconhecidos como perigosos para vida humana e para qualquer tipo de organismo aquático (ROCHA, 2009). São eles: Sb, As, Be, Cd, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag, Ni, Se, Ag, Th, Zn (NOVOTNY, 1995 apud BARROS et al., 2009 e ROCHA, 2009).

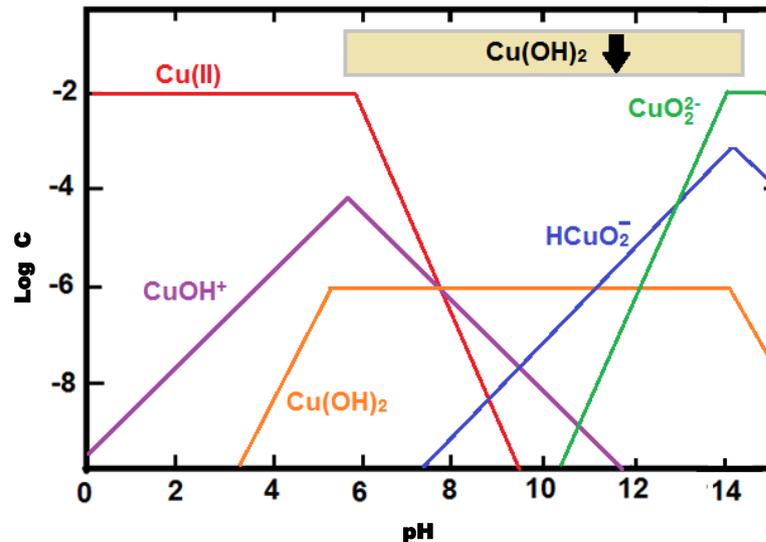
Dentre os elementos poluentes destaca-se o Cu, Cd, Pb, Ni e Cr por serem mais comuns em diversas aplicações.

O **Cobre (Cu)** ocorre como metal natural em várias formas minerais. Pode ser encontrado nos estados de oxidação +1 e +2, mais comumente como Cu^{2+} (MALAVOLTA, 1994; FIGUEREDO, 2000; ROCHA, 2009).

O cobre é utilizado na indústria elétrica e dutos de água por apresentar inércia química. São encontradas mais de 1000 ligas de cobre, sendo o latão o mais importante (ORITZ, 2000 e LAU, 2011). É um dos metais mais utilizados nas indústrias de equipamentos elétricos, automobilística, galvanoplastia, tintas e pigmentos, em atividades de mineração, na fabricação de inúmeras ligas metálicas, utensílios domésticos, alambiques, na manufatura de fertilizantes, fungicidas, entre outras aplicações (REN et al., 2008; GUINESI et al., 2007; CANTO, 2004; YANTASEE et al., 2004; NGAH et al., 2002). Portanto, as principais fontes de contaminação ambiental por cobre são os efluentes industriais e a incineração de materiais que contêm o metal (DABROWSKI et al., 2004).

O cobre em solução em meio ácido é encontrado como cátion livre até pH próximo de 5,5. A partir desse valor, tem início a precipitação de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Em meio básico acima do valor de pH 10,0 o hidróxido se dissolve e origina os ânions solúveis CuO_2^{2-} e HCuO^{2-} (MARTÍ et al., 1998; LAUS, 2011). A Figura 4 ilustra o diagrama das espécies de Cu(II) em solução em função do pH.

Figura 4: Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cu(II) em função do pH da solução.



Fonte: MARTÍ et al., 1998.

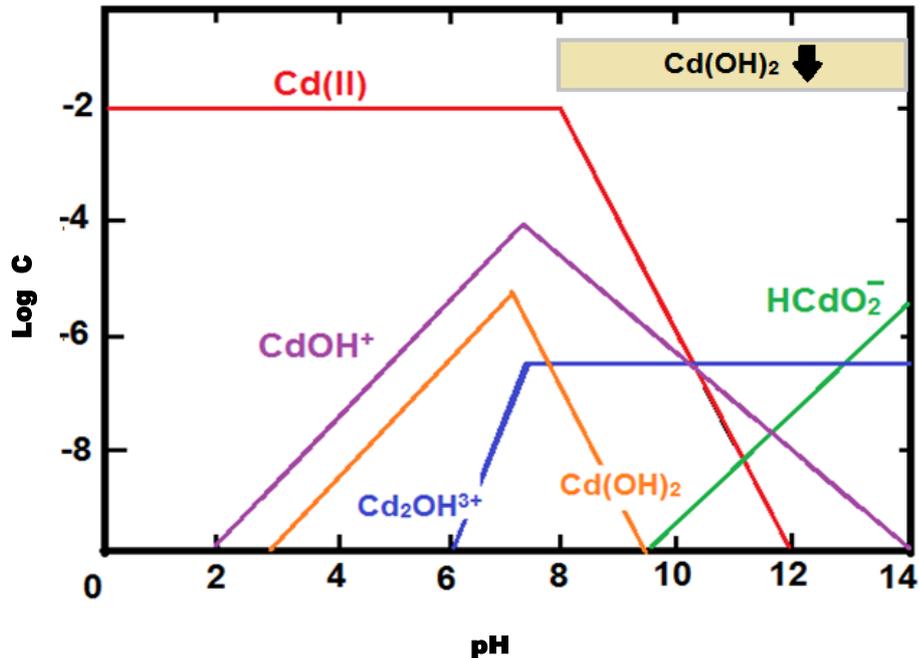
O **Cádmio (Cd)** é um elemento químico altamente tóxico para plantas e animais sendo considerado um elemento não essencial é um dos metais de transição mais tóxicos para todos os sistemas vivos. No estado puro, dificilmente é encontrado na natureza. Esta presente no ar, solo e também nas águas, devido às atividades antropogênicas.

As fontes de contaminação são a produção e consumo de metais não ferrosos pela indústria automobilística, em pigmentos estabilizantes para plásticos e baterias, além do seu uso em foto, litografia, fungicidas (ANJOS, 2003) e fertilizantes agrícolas, em solda rápida, entre outras (LAUS, 2011). Entretanto, este metal está frequentemente presente em resíduos decorrentes principalmente da indústria metalúrgica e da mineração, sendo os mesmos lançados ao meio ambiente e vindo a comprometer sua qualidade (DABROWSKI et al., 2004; EPA, 2009). Para minimizar estes problemas, a remoção do cádmio do meio ambiente tem sido considerada como de alta prioridade (GOMEZ-SALAZAR et al., 2003; LAUS, 2011).

A toxicidade do cádmio está interligada com graves doenças cardiovasculares, relacionadas à intoxicação aguda. Quando os rins e fígado são afetados ocorre à morte do indivíduo, ocasionada por parada respiratória e colapso cardiovascular (SALADO et al., 1987).

O cádmio em meio ácido é encontrado como cátion, de acidez semelhante ao do cobre. A precipitação de Cd(OH)₂ ocorre em pH próximo de 8. São conhecidos os cátions básicos CdOH⁺, Cd₂OH³⁺, a espécie neutra Cd(OH)₂ e o ânion HCdO₂⁻, cujas concentrações de todas as espécies são relativamente baixas (LAUS, 2011). O comportamento ácido-base do cádmio (II) em solução está ilustrado na Figura 5.

Figura 5: Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cd(II) em função do pH da solução.



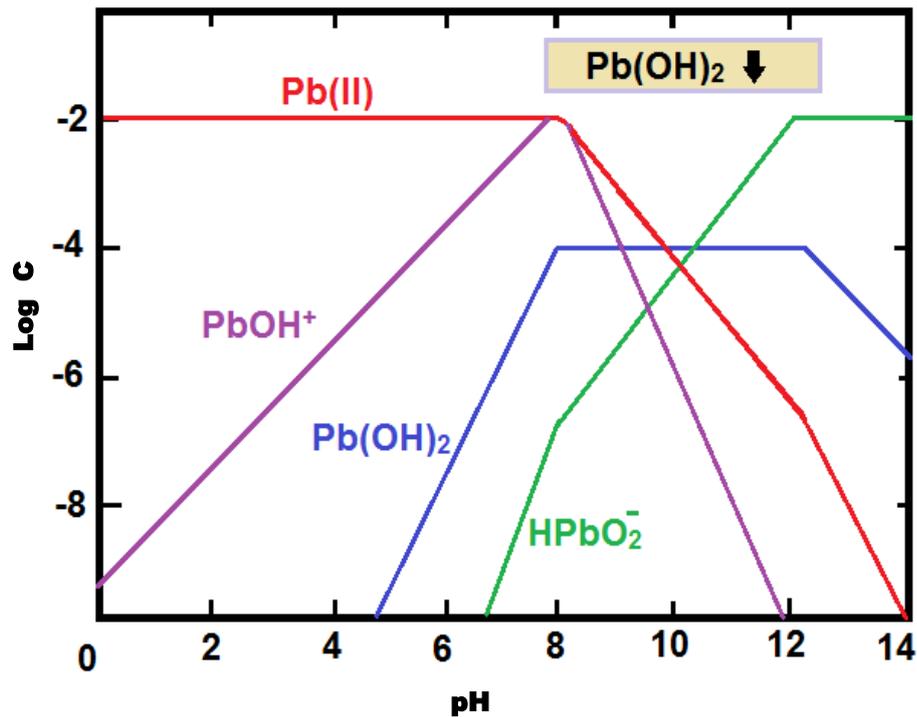
Fonte: Adaptado de MARTÍ et al., 1998.

O **Chumbo (Pb)** é um dos contaminantes mais comuns do ambiente, que além de possuir efeitos tóxicos sobre os homens e animais, não apresenta nenhuma função fisiológica no organismo. Em geral, a contaminação por chumbo ocorre via oral, sendo possível também a contaminação pela via respiratória. Como a maior parte do chumbo se concentra nos ossos, a meia-vida desse metal é longa (WOWK, 2003).

A poluição por chumbo está relacionada com atividades industriais de diversos setores, tais como, indústria de cerâmica e vidro; indústria têxtil; fabricação de baterias; refino de petróleo; operações de mineração e indústria de tintas (ESPINOZA-QUIÑONES et al., 2010; KUL e KOYUNCUB, 2010; MARCHETI, 2013). O chumbo e seus compostos são utilizados em vários setores, como por exemplo, munições, soldas, pigmentos, graxas, ceras, conservantes de madeiras, inseticida, de minérios de chumbo (PAULINO et al., 2007; MANAHAN, 2005; CANTO, 2004; TEIXEIRA et al., 2004; LAUS, 2011).

O cátion chumbo (II) é encontrado livremente em meio ácido. No entanto, se a acidez do meio for reduzida, o Pb(II) será hidrolisado parcialmente, originando a espécie PbOH^+ , além da espécie Pb(OH)_2 solúvel (LAUS, 2011). Em pH próximo de 7,8, tem início a precipitação de Pb(OH)_2 . Em pH maior do que 12,4, o hidróxido se dissolve e origina o ânion HPbO_2^- (MARTÍ et al., 1998). Em pH abaixo de 6, a espécie predominante contida na solução é o Pb^{2+} . A Figura 6 ilustra o diagrama das espécies de Pb(II) em solução em função do pH.

Figura 6: Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Pb(II) em função de pH da solução.

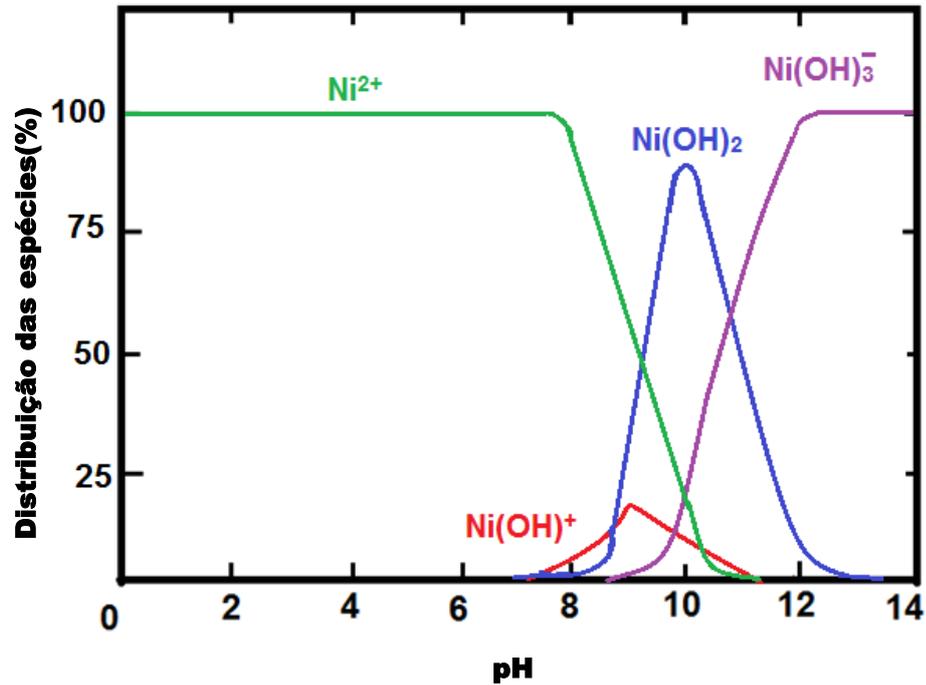


Fonte: Adaptado de MARTÍ et al., 1998.

O **Níquel (Ni)** é metal tóxico que é amplamente utilizado em indústrias de: aço inoxidável, cunhagem de moedas, joias, galvanoplastia, bateria, pigmentos, cerâmica e mineração (SOARES, 2012). Os efeitos adversos mais comuns do Ni no ser humano são reações alérgicas, além disso, o Ni no organismo pode causar danos ao pulmão, problemas gastrointestinais, fibrose pulmonar, edema renal e dermatites. A toxicidade crônica de níquel (II) provoca câncer dos pulmões, do nariz, do osso, além de causar problemas neurológicos (BOUJELBEN et al., 2009 e KRISHNAN et al., 2011).

De acordo com ZHI-RONG et al., (2009), os cátions de Ni²⁺ possuem grande mobilidade no meio ambiente devido a sua alta afinidade com a matéria orgânica. Em comparação aos outros metais o níquel ainda é pouco estudado. A Figura 7 ilustra o diagrama das espécies de Ni(II) em função do pH.

Figura 7: Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Ni(II) em função do pH da solução.



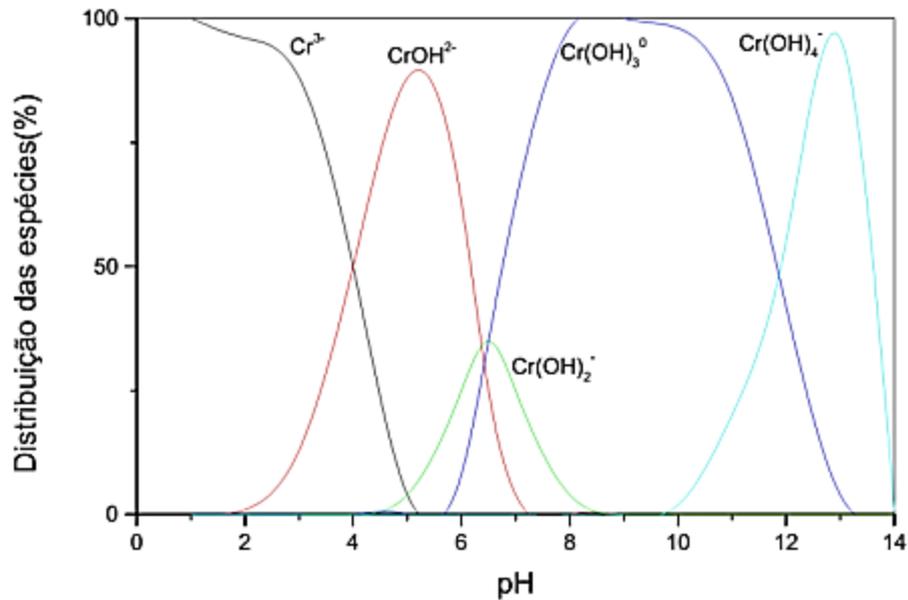
Fonte: Adaptado de KRISNAN et al., (2011).

O **Crômio (Cr)** é um elemento químico e de acordo com SCHLLEMER (2011), o crômio, possui dois estados de oxidação no ambiente natural: hexavalente e trivalente.

O Cr (III) é pouco móvel nas águas subterrâneas e apresenta baixa toxicidade para o ser humano se ingerido por via oral, pois é um nutriente essencial, enquanto que o Cr (VI) é altamente móvel e possui elevada toxicidade por ser carcinogênico (CALDER, 1988).

Em águas naturais as principais espécies do cromo trivalente são o Cr^{3+} , Cr(OH)^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_3 . O diagrama esquemático da distribuição destas espécies em função do pH pode ser visto na Figura 8.

Figura 8: Diagrama esquemático da distribuição das espécies de Cr (III) em função do pH da solução



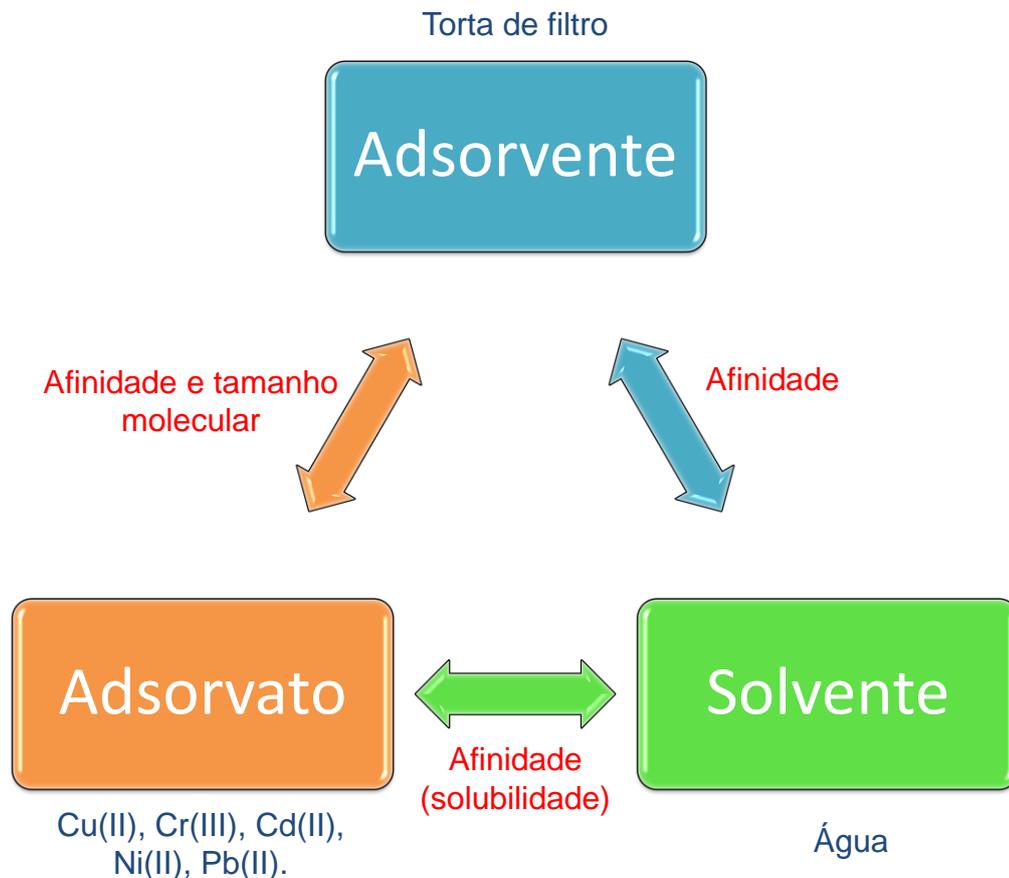
Fonte: MALTEZ, H. F., 2003.

1.5 Processo de adsorção

O processo de adsorção em suporte líquido é caracterizado como sendo o acúmulo de certo elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente (MARCHETTI, 2013). Neste processo a substância adsorvida é chamada adsorvato e o material sobre o qual ocorre a adsorção é denominado adsorvente (ATKINS, 2004).

O processo de adsorção envolve a acumulação de íons de um adsorvato sobre a superfície de um adsorvente. Ocorre com todos os tipos de interface, tais como gás-sólido, solução-sólido e solução-gás. Quando essas duas fases entram em contato, o componente líquido se difunde, transferindo-se do seio da solução líquida para a superfície do adsorvente (MALIK, 2003 e CUNHA, 2010). Este fenômeno de superfície está relacionado com a tensão superficial de soluções com interação entre três componentes envolvidos: o adsorvente, o adsorvato e o solvente, como ilustrado na Figura 9.

Figura 9: Diagrama esquemático da interação entre os três componentes do sistema de adsorção.



FONTE: Adaptado de FURUYA et al., 1997

As forças envolvidas podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) até as de natureza química (adsorção química). As interações baseadas em forças intermoleculares de atração entre os íons é denominada adsorção física, e ocorre na fase fluída e na superfície sólida, onde geralmente são maiores que as forças atrativas entre os íons do próprio fluído (CLAUDINO, 2003). Na adsorção química, através de ligações químicas, os átomos se ligam à superfície do adsorvente por um processo irreversível (MARCHETI, 2013). Neste caso, a adsorção é específica, pois depende da natureza das espécies envolvidas para que o processo ocorra ou não (KARNITZ, 2007). A retenção seletiva ocorre devido às diferenças no peso molecular, na forma ou polaridade do cátion metálico a ser removido (PEREIRA, 2008).

A maioria dos adsorventes são materiais com elevada porosidade, onde primeiramente ocorre a adsorção nas paredes dos poros ou nos sítios específicos no interior da partícula (MARCHETI, 2013). Um bom adsorvente deverá apresentar as seguintes características:

seletividade, eficiência, resistência mecânica, menor perda de carga possível, inércia química e ainda ser economicamente viável, além da possibilidade de regeneração das propriedades adsorptivas (dessorção) (ROCHA, 2006).

A adsorção tem se mostrado como alternativa eficiente e bastante pesquisada, buscando novos materiais que possuam boa eficiência de remoção/adsorção, principalmente, pelo uso de adsorventes naturais e / ou agrícola (NAGH e HANAFIAH (2008) e SOLIMAN et al., (2011)). O carvão ativado tem sido o adsorvente mais utilizado pela sua boa capacidade de adsorção (GABALDÓN et al., 1996), no entanto, o custo é elevado (GARG et al., 2004). O preço do carvão ativado em pó no Brasil é de aproximadamente R\$ 3,00 kg (CUNHA, 2010). A fim de obter adsorventes mais eficientes e de baixo custo, vários trabalhos já foram realizados de acordo com a literatura com diversas matrizes de subprodutos agrícolas como espiga de milho (HAWTHORNE-COSTA et al., 1995), pele de amendoim (RANDALL et al., 1975).

Existem vários processos de remediação de ambientes aquáticos. Dentre todos, a adsorção constitui um dos métodos mais comumente utilizados por ser um método que permite a remoção completa dos poluentes tanto de soluções diluídas quanto de concentradas (CUNHA, 2010) e, dependendo do material adsorvente que é utilizado no processo, pode se tornar um método de baixo custo e de simples operação (ALMEIDA, 2010) além de possibilitar a recuperação do adsorvato e a reutilização do adsorvente no processo (ARAMI, 2005 e CHAKRABORTY, 2005).

1.6 Capacidade complexante

A especiação é influenciada por diversos fatores como pH, potencial redox, tipos e concentrações de ligantes orgânicos (p.e. substâncias húmicas) e inorgânicos (p.e. hidróxidos e bicarbonatos), materiais particulados e coloidal (ROSA, 1998). A biodisponibilidade de metais é influenciada principalmente pela forma em que se encontram na natureza e não só pela concentração total (BERHARD, 1986; ROSA, 1998).

Devido ao alto teor de oxigênio encontrado na estrutura das SH, elas apresentam excelente capacidade para complexação de metais (ZHANG et al., 1996), interagindo com os íons metálicos para formar complexos com diferentes estabilidade e características estruturais (BURBA et al., 1994 e ROSA, 1998). O complexo formado tem estabilidade variada para cada metal, sendo mais elevada com metais potencialmente tóxicos (ROSA, 1998) e dependente de uma série de fatores como; número de átomos que formam a ligação com o

metal; a natureza e a concentração do íon metálico; concentração das SH; tempo de complexação e outros (ROCHA et al., 1997) e a carga do íon e o pH do meio.

1.7 Cinética de adsorção

1.7.1 Modelo de pseudoprimeira ordem

O modelo de *Lagergren* (1898) foi o primeiro a ser desenvolvido para um processo de sorção de um sistema sólido-líquido. Este é o mais utilizado para determinar a taxa de sorção de um soluto em uma solução líquida, podendo ser representado pela Equação 1 (AKSU, 2001; MOHAN et al., 2006):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t) \quad (1)$$

sendo, q_e a quantidade de adsorvato retido no sólido no equilíbrio (mg g^{-1}), q_t é a quantidade de adsorvato retido no tempo t (mg g^{-1}), k_1 é a constante de velocidade da reação de pseudoprimeira ordem ($1/\text{min}$) e t é o tempo em min.

Linearizando a Equação 1 tem-se a Equação 2 simplificada:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q_e - q_t)$ contra t sugere a possível aplicação deste modelo cinético. Para relacionar a Equação 2 com os dados obtidos experimentalmente o termo q_e deve ser conhecido, mas em muitos casos não é, porque o processo de adsorção tende a ser lento e a quantidade adsorvida é ainda significativamente menor do que a quantidade do equilíbrio (SOUSA, 2007). Além disso, na maioria dos casos a equação de primeira ordem de *Lagergren* não se ajusta bem para toda a faixa de tempo e, geralmente, é aplicável apenas para os 20-30 minutos iniciais do processo de Adsorção (AKSU, 2001).

1.7.2 Modelo de pseudosegunda ordem

O modelo de pseudosegunda ordem baseia-se também na capacidade de sorção do sorvente. Ao contrário do modelo anterior, este modelo prediz o comportamento cinético sobre toda a faixa de tempo de adsorção (AKSU, 2001; NAMASIVAYAM e KAVITHA,

2003; MOHAN et al., 2006). Obedecendo a um modelo de segunda ordem a equação da cinética pode ser expressa pela Equação 3:

$$\frac{dq_t}{q_t} = k_2(q_s - q_t)^2 \quad (3)$$

sendo, k_2 a constante de velocidade de reação de pseudosegunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) integrando e linearizando a Equação 3 temos:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_s^2} + \frac{t}{q_s} \quad (4)$$

Na equação da reta ($y = ax + b$) o termo $\frac{1}{k_2 q_s^2}$ corresponde b e $\frac{t}{q_s}$ corresponde a a . Se o processo corresponde a uma cinética de segunda ordem, o gráfico de t/q_t em função de t , da Equação 4, fornece uma relação linear, na qual q e k_2 podem ser determinados a partir do coeficiente angular e do coeficiente linear do gráfico, não sendo preciso saber nenhum outro parâmetro (NAMASIVAYAM e KAVITHA, (2003) e SOUSA, (2007)).

1.7.3 Modelo de difusão intrapartícula

No modelo de difusão intrapartícula a cinética de adsorção é controlada por vários fatores incluindo os seguintes (McKAY, 1996):

- Transferência da solução para a superfície do filme arredor da partícula.
- Difusão do filme para a superfície do sorvente (difusão externa).
- Difusão da superfície para os sítios intraparticular (difusão intraparticular).

As difusões externas e intrapartículas são provavelmente as etapas controladoras e alguns modelos descrevem estes processos (McKAY, (1996); NAMASIVAYAM e KAVITHA, (2003) e SOUSA (2007)).

O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela seguinte Equação cinética 5:

$$q_t = k_p t^{1/2} + C \quad (5)$$

sendo, q_t é capacidade individual num determinado tempo, k_p é a constante de difusão intrapartícula, t o tempo em minutos e C é a concentração em mg L^{-1} .

1.7.4 Modelo de Elovich

A Equação 6 de Elovich é uma equação cinética envolvendo processo de quimissorção (PEREZ-MARIIN, 2007). Essa equação é frequentemente validada para sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea (TSENG et al., 2003).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \quad (6)$$

sendo, α e β constantes e q_t , representa a massa da espécie adsorvida (mg g^{-1}). A constante α é considerada a velocidade inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção (g mg^{-1}), indicando o número de sítios adequados para a adsorção em cada sistema (FERNANDES, 2005). Integrando a Equação 6 para as condições limites:

$$q_t = \alpha + \beta \ln t \quad (7)$$

A aplicabilidade dos modelos de pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e Elovich, foi verificada por gráficos de $\ln(q_e - q_t)$ versus t/q_t versus t , q_t versus $t^{1/2}$ e q_t versus $\ln t$, respectivamente.

1.8 Justificativa

A cana-de-açúcar representa papel fundamental no desenvolvimento do país e o estudo das características da torta de filtro, importante subproduto das usinas, busca contribuir de maneira significativa para o melhor entendimento da matéria orgânica presente nesse material em relação aos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

Como a aplicação desse material no solo é feita sem embasamento científico, os resultados obtidos nestes estudos contribuirão para o melhor aproveitamento econômico e consequentemente menor riscos de eventuais problemas ambientais. Além disso, o entendimento científico dos processos de interação entre a matéria orgânica da torta de filtro e as diferentes espécies metálicas (micro, macronutrientes e metais potencialmente tóxicos) viabiliza agregar valor a esse produto. Além de fornecer informações importantes quanto à aplicação da torta de filtro em solos, prática comum nas usinas de cana-de-açúcar e fornecer dados quanto à afinidade da matéria orgânica presente na torta de filtro com micro, macronutrientes e metais potencialmente tóxicos. Nesse contexto, é de interesse de várias

empresas do setor sucro-alcooleiro conhecer tais informações, que poderão auxiliar no controle da aplicação desse resíduo nos solos e o melhor aproveitamento deste, evitando inclusive, desequilíbrios ambientais e desperdícios.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

O objetivo principal deste trabalho foi estudar a adsorção de micronutrientes (cobre (II), níquel (II), crômio (III)), e metais potencialmente tóxicos (chumbo (II) e cádmio (II)) por resíduo da indústria sucroalcooleira (torta de filtro) e extrair, purificar e caracterizar as substâncias húmicas extraídas das amostras de torta de filtro e determinar a capacidade complexante das substâncias húmicas pelos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Coletar e preparar resíduos da indústria sucroalcooleira (tortas de filtro) em indústrias localizadas nos estados de São Paulo e Alagoas;
- ✓ Caracterizar as amostras de torta de filtro com relação o teor de matéria orgânica, análise térmica e espectrometria na região do infravermelho;
- ✓ Avaliar em solução monometálica a adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro *in natura*;
- ✓ Estudar a competição no processo de adsorção, em solução multimetálica, entre micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro *in natura*;
- ✓ Extrair e purificar substâncias húmicas das amostras de torta de filtro *in natura*;
- ✓ Caracterizar as substâncias húmicas extraídas das amostras da torta de filtro *in natura*;
- ✓ Realizar estudos de complexação entre SH e micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e soluções

Os reagentes utilizados são de grau analítico e as soluções foram preparadas usando água destilada.

Foram preparadas soluções mono e multimetálica de concentração constante de 10 mg L⁻¹ em diferentes valores de pH (4,0; 6,0 e 8,0) para os íons cobre (II), cromo (III), cádmio (II), níquel (II) e chumbo (II).

A limpeza da vidraria foi feita com vapor de ácido nítrico concentrado, segundo procedimento proposto por TSCHÖPEL et al., (1980).

3.2 Condições instrumentais de análise

A determinação por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) determina concentrações dos elementos geralmente na ordem de mg L⁻¹. É uma técnica sensível e seletiva para detecção de vários elementos de modo sequencial ou simultâneo, se baseando nas emissões de radiação dos elementos constituintes da amostra, atomizados ou ionizados em um plasma, geralmente de argônio (COSTA, 2013).

Para determinação da concentração dos metais adsorvidos na torta de filtro *in natura* de Alagoas e São Paulo foi utilizado um ICP OES com configuração axial modelo ES-720 (Varian). O equipamento encontra-se instalado no Instituto Tecnológico e de Pesquisas do Estado de Sergipe (ITPS) em Aracaju/SE. A Tabela 2 apresenta as condições operacionais do espectrômetro.

Tabela 2: Características e condições operacionais utilizadas no ICP OES com vista axial.

Parâmetros	Valor experimental
Potencia de radiofrequência (W)	1200
Vazão de gás no plasma (L min ⁻¹)	15,0
Vazão de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,5
Vazão de gás nebulizador (L min ⁻¹)	1,0
Tipo de nebulizador	Concêntrico (tipo Sea Spray)
Câmara de nebulização	Tipo ciclônica
Replicatas	3
Diâmetro do tubo injetor (mm)	2,4
Tempo do sinal de integração (s)	1,0
Comprimentos de onda (nm)	Cr II (205.560)
	Cd II (214.439)
	Cu II (213.598)
	Ni II (216.555)
	Pb II (220.353)

(II) – Linha iônica.
 Fonte: Autor

3.3 Coleta e preparo das amostras

As amostras de torta de filtro da cana-de-açúcar foram fornecidas por usinas localizadas na cidade de Maceió do estado de Alagoas (TFAL) e na cidade de Jaboticabal do estado de São Paulo (TFSP). Foram coletadas aproximadamente 10 kg de amostras em cada usina de cana-de-açúcar no mês de julho de 2012 (Figura 10) e foram armazenadas em sacos plásticos. No laboratório as amostras foram transferidas para bandejas de plástico, secas ao ar até massa constante e passadas em peneiras plásticas com diâmetro de 2 mm.

Figura 10: Coleta de amostra de torta de filtro na usina de cana-de-açúcar, obtida diretamente nos filtros.



Fonte: Autor

3.4 Caracterização das amostras de torta de filtro (TF)

Como há poucos dados na literatura que abordam a matriz torta de filtro, foi feita a caracterização das amostras de torta de filtro coletadas em Alagoas (TF/AL) e São Paulo (TF/SP) por espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF), análise termogravimétrica (TG) e determinação do teor de matéria orgânica (MO).

3.4.1 Teor de matéria orgânica (MO)

A determinação do teor de matéria orgânica (MO) presente nas amostras de torta de filtro (TF/AL e TF/SP) foi feita em triplicata por gravimetria, calcinando 10,0 g de amostra por 4 horas a 750 °C (SANTOS e CAMARGO, 1999). O teor de MO foi obtido pela diferença de massa entre a amostra calcinada com a amostra *in natura*, que foi expressa em relação à quantidade de amostra inicial (ROSA et al., 2000).

3.4.2 Análise termogravimétrica (ATG)

Na análise termogravimétrica (ATG) uma determinada massa de amostra é aquecida numa faixa de temperatura pré-determinada, sendo que este material é controlado durante

todo o processo por meio de uma balança de precisão que quantifica qualquer perda ou ganho de massa durante todo o aquecimento a uma taxa constante (ROCHA, 2006),

Assim, aproximadamente 8 mg de amostra de TF AL e SP *in natura* foram aquecidos continuamente de 40 a 1000 °C, a razão de aquecimento foi de 10 °C min⁻¹, em atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹) e cadinho de alumina (ROSA et al., 2005; SANTOS et al., 2007). As curvas de TG foram traçadas simultaneamente, usando equipamento Shimadzu corp. Modelo: DTG – 60.

3.4.3 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF)

O espectro da região de infravermelho (IV) fornece para as amostras analisadas informações sobre a estrutura de moléculas orgânicas. Os espectros de IV-TF das amostras de TFAL e TFSP foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra:KBr relação de 1:100) (Varian 640 IR). As amostras foram previamente secas em estufa a 60 °C. O espectro foi avaliado de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando-se resolução de 4 cm⁻¹, aquisição de 32 scans por amostra e empregando o espectro do ar como *background*. As atribuições das bandas de absorção foram feitas segundo PAVIA et al., 2010 e TAN, 2003.

Estas análises foram executadas no Laboratório de Estudos da Matéria Orgânica natural – LEMON, da Universidade Federal de Sergipe – UFS, Campus São Cristóvão.

3.5 Extração e purificação das substâncias húmicas

As substâncias húmicas foram extraídas conforme procedimento utilizado pela maioria dos pesquisadores pertencentes a International Humic Substances Society (IHSS) utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹ como extrator, na razão amostra:extrator 1:10 (m/v), respectivamente, a temperatura ambiente (25-30 °C), sob agitação, em atmosfera inerte por 4 horas (BOTERO et al., 2010).

A purificação das substâncias húmicas foi realizada por diálise segundo procedimento descrito por TOWN *et al.*, (1992).

3.6 Caracterização das amostras de substâncias húmicas extraídas de amostras de torta de filtro (SHTF)

3.6.1 Razão E_4/E_6

A razão E_4/E_6 foi determinada por dissolução de 2,0 mg de cada matriz (SHTF/AL e SHTF/SP) em 10 mL de solução 0,05 mol L⁻¹ de NaHCO₃, e posterior medidas de absorvância a 465 e 665 nm no espectrômetro DR 3900. As análises foram realizadas no Laboratório de Ciências Ambientais (LCAA) na Universidade Federal de Alagoas – UFAL, Campus Arapiraca.

3.6.2 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF)

Os espectros de IV-TF das amostras de SHTF AL e SHTF SP foram obtidos de acordo com o procedimento realizado para os espectros de TFAL e SP, descrito anteriormente.

3.7 Determinação da capacidade complexante de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos por substâncias húmicas de torta de filtro.

A determinação da capacidade complexante das SH extraídas das amostras de torta de filtro de usina de cana-de-açúcar por micronutrientes e metais potencialmente tóxicos foram feitas utilizando o sistema de ultrafiltração em fluxo tangencial (UF-FT) proposto por BURBA et al., (2001), ilustrado na Figura 11, o qual consiste em um sistema de ultrafiltração tangencial, equipado com membrana de 1 kDa (Gelman Pall-Filtron OMEGA/Celulose regenerada). Esta impede a passagem das SH e dos complexos SH-Metals com peso maior que 1 kDa. Logo, os íons metálicos livres não complexados às amostras das SH ou trocados por elas passam através da membrana.

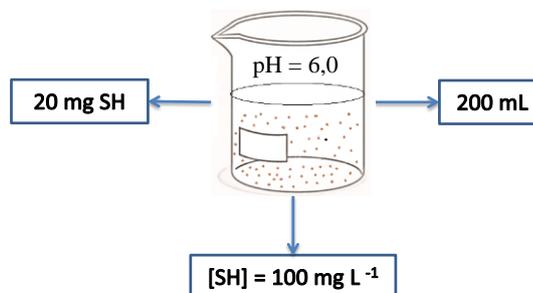
Figura 11: Esquema do sistema de ultrafiltração com fluxo tangencial (UF-FT). Condições: sistema de ultrafiltração equipado com membrana de celulose com porosidade de 1 kDa e 47 mm de diâmetro, $[SH] = 100 \text{ mg L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,0$ em temperatura ambiente de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2$.



Fonte: Autor

Para a determinação da capacidade de complexação de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos (Cu(II), Cd(II), Cr(III), Ni(II), e Pb(II)) por SHTF AL e SP, utilizou-se o procedimento analítico proposto por BURBA et al., (2001) ilustrado na Figura 12. Este estudo foi realizado para complexação SH-metal. Foram preparadas soluções individuais (monometálica) SH 100 mg L^{-1} para cada metal de acordo com a Figura 12. Este procedimento foi realizado para SHTF AL e SP.

Figura 12: Preparo da solução SH 100 mg L^{-1} (SHTF/AL e SP) para estudos de complexação de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos em solução mono e multimetálica.



Fonte: Autor

De acordo com a Figura 12, para realização desse experimento, foram pesados 20 mg de SH para 200 mL de água destilada. Para os estudos de complexação (SH-Cu(II), SH-Cd(II), SH-Cr(III), SH-Ni(II), e SH-Pb(II)) foram preparadas cinco soluções com concentração SH 100 mg L⁻¹. Antes da adição da solução dos metais, deixou-se o sistema bombeando por aproximadamente cinco minutos com a solução de SH para condicionamento da membrana. A seguir, filtrou-se a primeira alíquota (3 mL), a qual é correspondente ao tempo zero, ou seja, antes da adição de qualquer metal. Foram adicionadas soluções dos metais na solução de SH de tal forma que as concentrações finais foram: 0,5; 1; 2; 5; 10 e 20 mg L⁻¹. O pH da solução SH-metal foi mantido em 6,0. Assim para cada adição do metal foi necessário esperar 20 min para atingir o equilíbrio químico sob agitação constante, e coletava-se alíquotas (3 mL) da solução contendo metais livres isolados pelo procedimento de filtração. Os metais livres foram então determinados por emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES).

3.8 Estudos de adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro *in natura*.

Os experimentos de adsorção foram realizados com duas amostras de torta de filtro (TF/AL e TF/SP) e micronutrientes (Ni(II), Cr(III) e Cu(II)), e metais potencialmente tóxicos (Cd(II) e Pb(II)). Os perfis de adsorção foram avaliados em duas maneiras diferentes. No primeiro caso, os metais foram adicionados às tortas de filtro utilizando solução monometálica, com as concentrações dos metais de 10 mg L⁻¹. No segundo caso, os metais foram adicionados utilizando soluções multimetálica com concentrações 10 mg L⁻¹.

O pH da solução é uma das variáveis mais importantes no processo de remoção de metais potencialmente tóxicos por diversos materiais adsorventes, haja vista a especiação do metal na solução ser dependente do pH, e a carga dos sítios ativos na superfície podem mudar dependendo deste valor (SEKAR et al., 2004). Para determinar a influência do pH no processo de adsorção foram realizados experimentos em diferentes valores de pH (4,0; 6,0 e 8,0), utilizando uma concentração constante de adsorvato (10 mg L⁻¹) e diferentes tempos de contato solução:torta de filtro (10, 30, 60, 120, 240, 1440 e 2880 minutos). Assim, alíquotas de 15 mL das soluções de metais preparadas em diferentes valores de pH foram adicionadas aos tubos tipo falcon contendo 50 mg das amostras de torta de filtro *in natura*.

Os tubos foram mantidos sob agitação mecânica a temperatura de 25 ± 1 °C. Após atingir os tempos de contato, as soluções foram filtradas em sistema equipado com

membranas de 0,45 μm de porosidade e os metais potencialmente tóxicos foram determinados por espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP OES) (ROMÃO et al., 2009).

Os valores de Q_{eq} Cu(II), Cr(III), Pb(II), Cd(II) e Ni(II) adsorvidos na torta de filtro foram então calculados a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução, usando a Equação 8.

$$Q_{eq} = \frac{(C_0 - C) V}{m} \quad (8)$$

Sendo, Q_{eq} a capacidade de adsorção de espécies metálicas, em mg por g de torta de filtro *in natura*, C_0 a concentração inicial dos íons metálicos em mg L^{-1} , C a concentração dos íons metálicos final em mg L^{-1} , multiplicado pelo volume da solução em L, e m massa da torta de filtro *in natura* adsorvente em mg.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização das amostras de torta de filtro

4.1.1 Matéria orgânica (MO)

Uma das características principais a serem avaliadas em estudos de interação com espécies metálicas refere-se ao teor de matéria orgânica (MO) presente no material. A matéria orgânica é o principal componente responsável pela biodisponibilidade de metais no ambiente. A Tabela 3 apresenta os teores de matéria orgânica determinados para as amostras de tortas de filtro.

Tabela 3: Teores de matéria orgânica (MO) determinados nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas no estado de Alagoas (TF/AL) e em São Paulo (TF/SP).

Amostra	MO, % (m/m)
TF-AL	64,8 ± 0,1
TF-SP	53,4 ± 0,1

Fonte: Autor

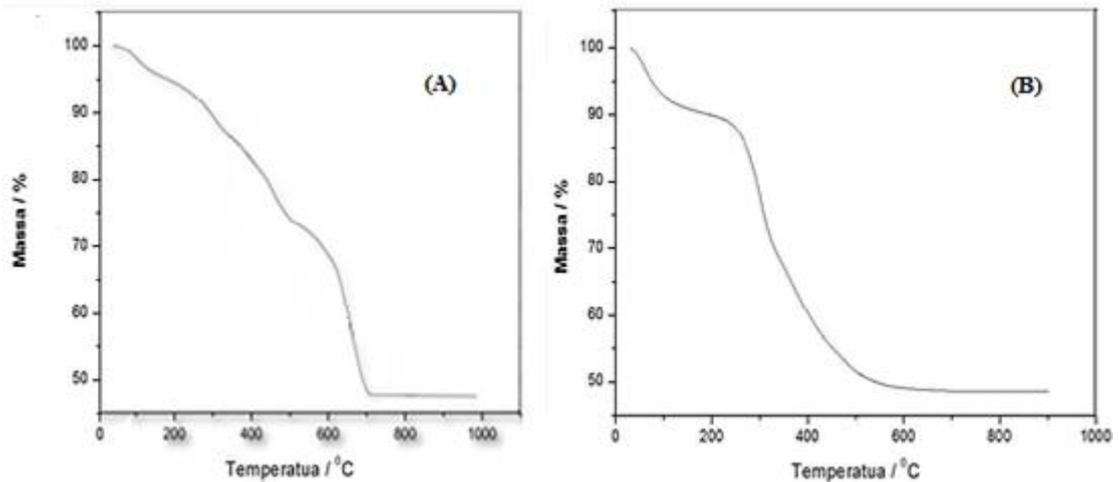
As amostras de torta de filtro estudadas apresentaram teores de matéria orgânica abaixo do encontrado por FERREIRA et al., (1986) que apresentou a composição média da torta de filtro, sendo 77 – 85% e quando comparando com casca de coco verde que apresentou um teor de MO de 72% (m/m) (SALVADOR (2009)) maior que a TF e de turfas coletadas em Domingos Petrolina, RS com aproximadamente 54% (m/m) (JUNIOR, 2003) que teve um teor de MO semelhante. A TF/AL apresentou um teor de MO maior que a TF/SP essa diferença depende de várias características como a variedade da cana, estágio de maturação, solo, condições climáticas de cada região e outros.

4.1.2 Análise termogravimétrica (TG)

A termogravimetria permite a determinação do comportamento térmico dos compostos presentes nas amostras à degradação térmica por meio de medidas de perda de massa em função da temperatura ou do tempo (ESTEVES e DUARTE, 1999). A técnica baseia-se, portanto, na transformação de um determinado material durante a carbonização que pode ser acompanhada por meio de termogramas experimentais (ROCHA, 2006).

A Figura 13 (A e B) mostram as curvas TG para amostras de torta de filtro coletadas em usinas sucroalcooleiras em Alagoas e São Paulo, respectivamente.

Figura 13: Curva de TG para as amostras (A) torta de filtro Alagoas e (B) torta de filtro São Paulo.



Fonte: Autor

Observa-se para ambas amostras, perda de massa próximo de 100 °C na curva TG, referente a desidratação da amostra. Nos intervalos de 200 a 600 °C, foram caracterizadas perda de massa contínua nas curvas TG, o que pode estar associado a termodecomposição da matéria orgânica (OLIVEIRA et al., 2004), sendo mais acentuada para amostra de São Paulo. Segundo LEINWEBER e SCHULTEN (1992) a degradação térmica de compostos fenólicos e monômeros de lignina de matéria orgânica ocorre geralmente em torno de 300 – 400 °C. Entretanto, alquil aromáticos e dímeros de lignina são degradados em temperaturas entre 500 – 650 °C. SHEPPARD & FORGERON (1987), verificaram que a degradação térmica de carboidratos ocorre em temperaturas acima de 350 °C. Como pode ser observado pelo perfil da TG das amostras, a TF/AL teve uma termodecomposição mais resistente quando comparado com a TF/SP devido ao elevado teor de MO presente.

A Tabela 4 apresenta os teores de umidade, MO e cinzas das amostras e TF/AL e SP *in natura*. No final da análise TG, a amostra TF/SP apresentou um teor de cinzas (material inorgânico) de 39,7% (3,2 mg) menor que e a amostra TF/AL de 26,8% (2,1 mg). A TG das amostras corrobora com os resultados de MO para ambas as amostras.

Tabela 4: Teores de umidade, MO e cinzas nas amostras TF/SP e AL in natura de acordo com a análise termogravimétrica.

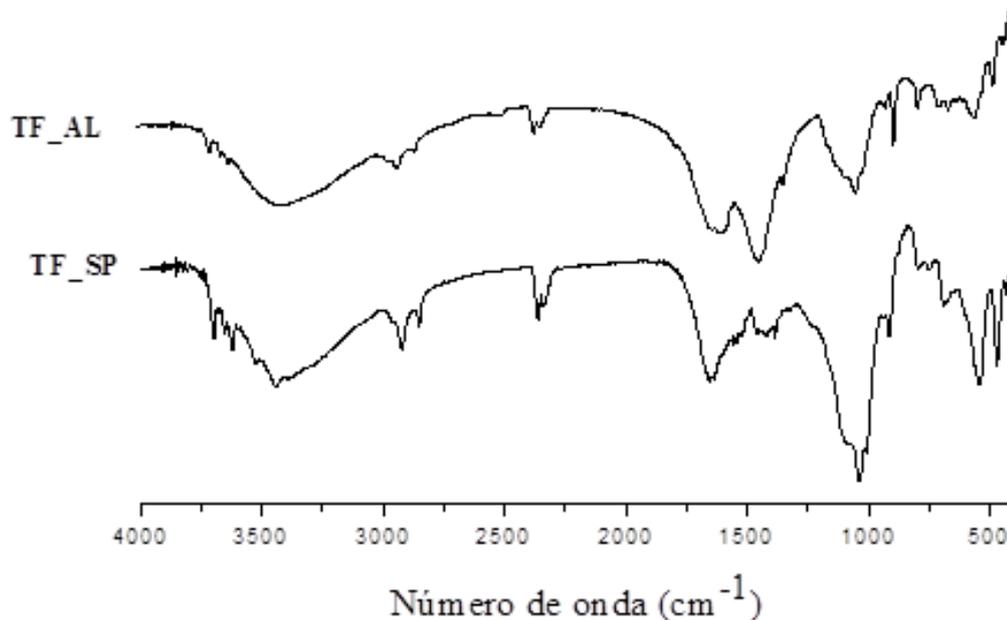
	H ₂ O, %	Matéria Orgânica, %	Cinzas, %
TF/AL	7,2	66,0	26,8
TF/SP	5,8	54,5	39,7

Fonte: Autor

4.1.3 Espectrometria de absorção no infravermelho com transformada de Fourier de transmissão (IV-TF) das TF de AL e SP.

A Figura 14 apresenta os espectros de infravermelho da TF/AL com TF/SP, identificando os possíveis grupos funcionais da torta de filtro *in natura*, identificados através de espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier de transmissão – IV-TF, sendo observadas bandas de transmitâncias, características das vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos, α_s e α_{ss} , respectivamente, que caracteriza alguns grupos funcionais presentes.

Figura 14: Espectros na região do infravermelho das amostras TF/AL e TF/SP.



Fonte: Autor

Os espectros na região do infravermelho para as amostras TF/AL e TF/SP mostraram similaridades e as principais regiões das bandas de absorção, e suas respectivas atribuições foram: bandas largas de absorção na região de 3400 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação

OH envolvida em ligação de hidrogênio, e bandas estreitas na região de 3600 cm^{-1} relacionadas ao estiramento da ligação OH livre nas estruturas e referentes ao estiramento N-H de amidas; em 1400 cm^{-1} atribuído ao estiramento C-N de amida, onde essa banda está mais definida na amostra TF/AL, uma vez que nas amostras TF/SP essa banda está encoberta pelos dobramentos em 1464 e 1378 cm^{-1} , referentes aos grupos C-H de alifáticos. Na região de $1655 - 1634\text{ cm}^{-1}$ de estiramentos C=C de aromático, C=O de amida e também de grupos carboxílicos (-COOH, COOCH₃) e pode ser atribuído aos seus respectivos ésteres e 1033 cm^{-1} atribuído às vibrações de estiramento C-O de polissacarídeos estão mais definidos para TF/SP.

Os espectros na região do infravermelho para as amostras de TF/AL e TF/SP mostra uma banda em 911 cm^{-1} e outra em aproximadamente 538 cm^{-1} , sendo maior para TF/SP, essas bandas estão associadas ao estiramento e dobramento da ligação P=O. Essa região é típica de aparecer compostos inorgânicos ligado a estrutura orgânica. Segundo JÚNIOR (2010), durante o processo de clarificação do caldo, a adição de produtos que auxiliam na floculação das impurezas pode aumentar o teor de alguns minerais, principalmente P e Ca. A torta de filtro gerada por usina tem aproximadamente o dobro de P comparada com a torta gerada por destilaria (KORNDORFER, 2004).

As principais bandas de absorção que apareceram nos espectros de SHTF / AL e SP (Figura 15) foram:

- i. estiramento OH (livre e ligado por ponte de hidrogênio) de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos ou ao grupamento N-H na região de $3600 - 3400\text{ cm}^{-1}$;
- ii. estiramentos simétrico e assimétrico de C-H alifáticos ($2922- 2850\text{ cm}^{-1}$), sendo confirmados com as bandas de dobramento em 1464 e 1378 cm^{-1} referentes a grupos CH₂ e CH₃;
- iii. a presença de anéis aromáticos pode ser verificada devido estiramento C-H de alquenos e/ou aromáticos acima de 3000 cm^{-1} , e ao estiramento C=C com banda na região de $1655 - 1634\text{ cm}^{-1}$ e bandas na região de 900 cm^{-1} referente a deformação fora do plano da ligação C-H de anéis aromáticos;
- iv. a forte banda que aparece na região de 1710 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento C=O de cetonas e/ou ácidos carboxílicos.
- v. vibrações de estiramento C-O aparecem em 1033 cm^{-1} atribuído á polissacarídeos
- vi. Os espectros mostram regiões em 911 cm^{-1} e outra em aproximadamente 538 cm^{-1} , associadas ao estiramento e dobramento da ligação P=O.

Os espectros obtidos para as amostras TF/SP e TF/AL apresentaram similaridades entre as bandas de absorção, diferenciando apenas em intensidade, sugerindo uma característica comum dessas amostras, uma vez que são oriundas do mesmo subproduto da moagem da cana-de-açúcar.

Como pode ser observado no espectro da TF/SP as bandas atribuídas a grupos aromáticos da amostra, acima destacadas, foram maiores e mais forte que para as da TF/AL, corroborando com as bandas referentes de C-H de alifáticos que foram maiores para TF/AL, ou seja, de acordo com os espectros a amostra TF/SP apresenta uma maior presença de grupos aromáticos que a TF/AL.

4.2 Caracterização das substâncias húmicas extraídas das amostras de torta de filtro Alagoas e São Paulo.

O conhecimento da natureza e características estruturais das SH tem sido objeto de estudo de vários pesquisadores, devido a complexidade de suas estruturas (SAIZ-JIMENEZ, 1996 e JUNIOR, 2003). Nesse sentido, é fundamental caracterizar esse material, buscando obter o máximo de informações possíveis quanto às estruturas dessas moléculas.

4.2.1 Razão E_4/E_6 das substâncias húmicas

O aumento da razão indica estrutura com menor aromaticidade e a diminuição da razão maior aromaticidade (BOTERO, 2010). De acordo com a literatura, razões menores que 4 indicam maior presença de estruturas aromáticas condensadas, e valores maiores que 4, presença de poucas estruturas aromáticas condensadas (ROSA et al., 2000). Sendo que, o decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado com o aumento do peso molecular e a condensação dos carbonos aromáticos, sendo que a aromaticidade é inversamente relacionada à quantidade de grupos alifáticos (STEVENSON, 1994).

A razão E_4/E_6 determinada nas amostras de substâncias húmicas extraídas de torta de filtro de Alagoas (SHTF/AL) e São Paulo (SHTF/SP) apresentaram diferenças nos valores obtidos (Tabela 5). Entretanto, ambas as amostras apresentaram valores inferiores a 4, indicando maiores teores de estruturas aromáticas condensadas e aumento da massa molar.

Tabela 5: Comparação da E_4/E_6 entre as substâncias húmicas (SHTF/AL e SHTF/SP).

Amostra	$A_{465\text{ nm}}$	$A_{665\text{ nm}}$	E_4/E_6
SHTF / AL	0,190	0,060	3,17
SHTF / SP	0,281	0,121	2,32

Fonte: Autor

Os resultados da razão E_4/E_6 corroboram com os espectros obtidos na região do infravermelho para as SHTF/ AL e SP. Como o decréscimo da razão E_4/E_6 está diretamente relacionado com o aumento do peso molecular e a condensação dos carbonos aromáticos, a SHTF / AL apresenta uma estrutura menos aromática que a SHTF / SP. Comparando com outras matrizes, SH de turfa extraída em Ribeirão Preto / SP por ROSA *et al.*, (2000) apresentou uma razão de 5,75 e como apresenta uma razão maior que 4 a sua estrutura é mais alifática, entretanto, as SH de TF AL e SP tem uma estrutura mais aromática.

De acordo com a relação E_4/E_6 pode-se considerar ainda, informações relacionadas ao teor de carbono, oxigênio e hidrogênio. O aumento dessa relação indica um maior teor de carbono e hidrogênio (ROSA, 1998).

4.2.2 Espectrometria de Absorção no Infravermelho das SH de AL e SP

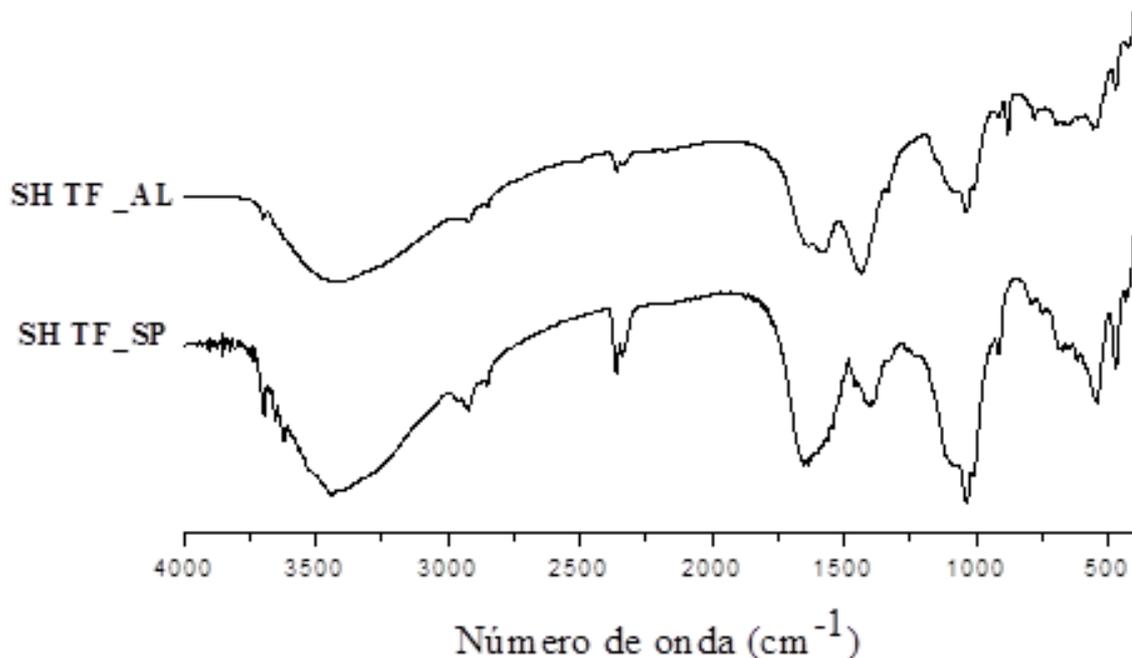
A Figura 15 apresenta os espectros de infravermelho da SH TF/AL e SH TF/SP que através de espectrometria no infravermelho foram observadas bandas de transmitâncias, características das vibrações de estiramentos simétricos e assimétricos, α_s e α_{ss} , respectivamente, que caracteriza alguns grupos funcionais presentes.

Os espectros na região do infravermelho para as amostras SH TF/AL e SH TF/SP mostraram similaridades e as principais regiões das bandas de absorção, e respectivas atribuições foram: 3700 - 3400 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação OH envolvida em ligação de hidrogênio que corresponde a vários grupos contendo OH fenólico, álcoois e ácidos carboxílicos, ou ao grupamento N-H; 2922- 2850 cm^{-1} de estiramentos simétrico e assimétrico de C-H alifáticos, sendo confirmados com as bandas de dobramento em 1432 e 1335 cm^{-1} referentes a grupos CH_2 e CH_3 , respectivamente, o que mostra a presença de estruturas alifáticas em ambas amostras. Uma banda de baixa intensidade em 2500 cm^{-1} atribuída à presença de ácido carboxílico; 1637 - 1580 cm^{-1} podendo ser atribuída a C=C de aromático, C=O de amida, grupos carboxílicos (-COOH, COOCH_3), uma vez que os espectros mostram bandas largas onde, possivelmente, ocorrem sobreposições de grupamentos

químicos característicos; 1036 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C-O, atribuída a polissacarídeos, provenientes da biomassa celulósica.

O espectros na região do infravermelho para as amostras de SH/SP e SH/AL mostra uma banda em 915 cm^{-1} e outra em 549 cm^{-1} estão relacionadas também ao estiramento e dobramento da ligação P=O (LAUS et al., 2006).

Figura 15: Espectro na região do infravermelho das amostras SH TF/AL e SH TF/SP.



Fonte: Autor

As principais bandas de absorção que apareceram nos espectros de SHTF / AL e SP (Figura 15) foram:

- i. estiramento OH (livre e ligado por ponte de hidrogênio) de álcoois e/ou fenóis e/ou ácidos carboxílicos ou ao grupamento N-H na região de $3700 - 3400\text{ cm}^{-1}$;
- ii. estiramentos simétrico e assimétrico de C-H alifáticos ($2922- 2850\text{ cm}^{-1}$), sendo confirmados com as bandas de dobramento em 1432 e 1335 cm^{-1} referentes a grupos CH_2 e CH_3 ;
- iii. a presença de anéis aromáticos pode ser verificada devido estiramento CH de alquenos e/ou aromáticos acima de 3000 cm^{-1} , forte banda na região de 1630 cm^{-1} referente ao estiramento C=C de alquenos e/ou aromáticos e bandas na região de 900 cm^{-1} referente a deformação fora do plano da ligação CH de anéis aromáticos;
- iv. a forte banda que aparece na região de 1710 cm^{-1} , pode ser atribuída ao estiramento C=O de cetonas e/ou ácidos carboxílicos.

- v. bandas na região de 915 cm^{-1} e 549 cm^{-1} estão relacionadas também ao estiramento e dobramento da ligação $\text{P}=\text{O}$.

A interação das SH é atribuída tanto aos grupos funcionais contendo oxigênio, tais como, COOH , OH fenólico e alcóólico e $\text{C}=\text{O}$, como a radicais livres (ROSA, 1998). Por intermédio dos espectros de IV de SH pode-se obter informações sobre a natureza e arranjo estrutural dos grupos funcionais contendo oxigênio. Analisando os espectros da Figura 15, nas regiões de bandas referentes aos grupos funcionais contendo oxigênio e de aromáticos, pode se perceber que para SHTF/SP essas bandas são maiores corroborando com os resultados obtidos pela razão E_4/E_6 .

4.3 Estudos de adsorção de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de torta de filtro *in natura*

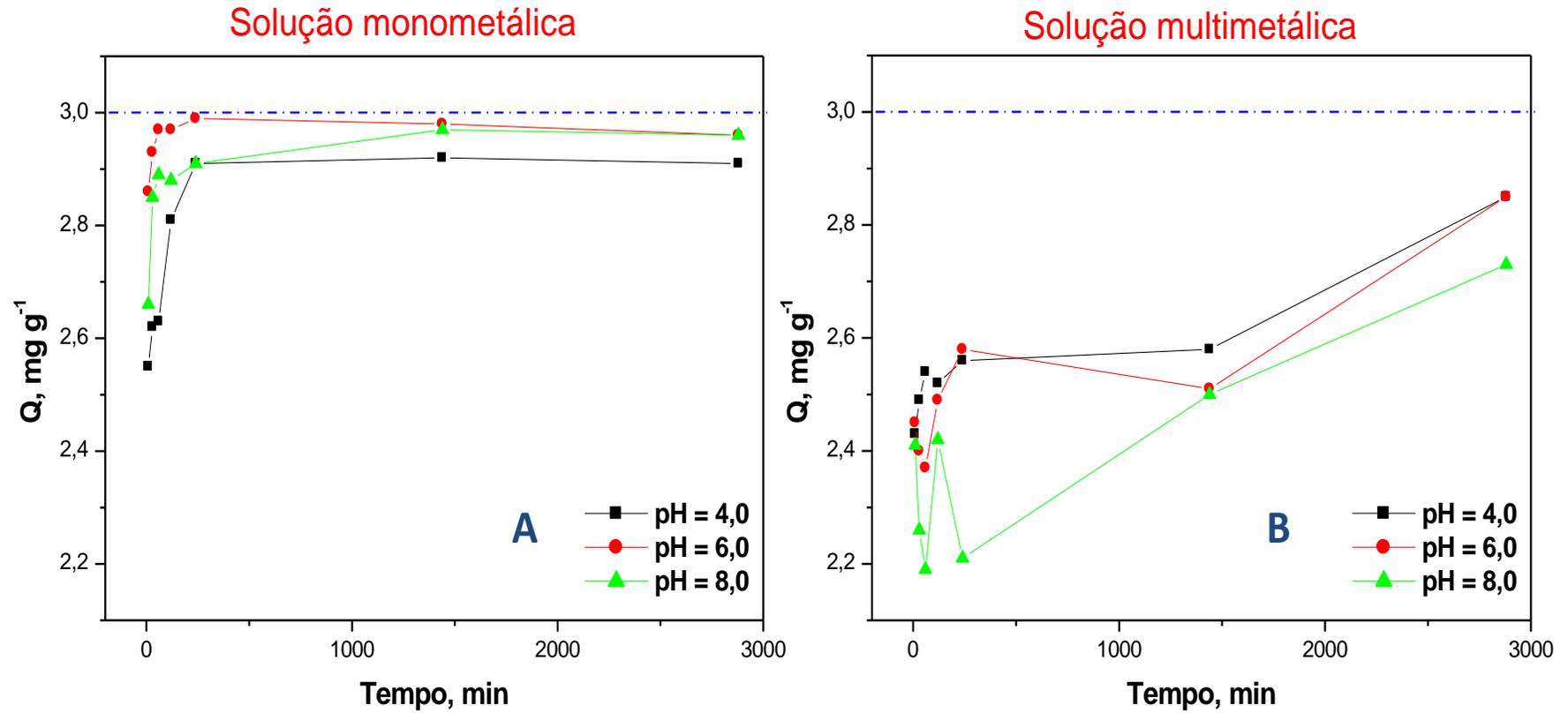
Uma das principais características a ser avaliada em um material passível de uso na descontaminação de áreas com elevados teores de metais potencialmente tóxicos se refere à determinação das concentrações retidas pelo material em estudo em função do tempo e pH, fornecendo subsídios sobre as melhores condições para que ocorra à máxima retenção do contaminante. O processo de adsorção é dependente da relação entre as massas das espécies metálicas e do material que pode adsorver ou complexar as espécies metálicas, em relação ao volume da solução (DAHBI e AZZI, 1999).

No processo de adsorção, segundo VASQUES (2008), vários fatores podem afetar, tais como a estrutura molecular ou a natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é particularmente importante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorvidade. Além desses fatores, o diâmetro molecular do adsorbato também afeta a adsorção (OLIVEIRA, 2011). Compostos com o diâmetro molecular menor tem mais facilidade em difundir-se para o interior do sólido e conseqüentemente a adsorção é maior.

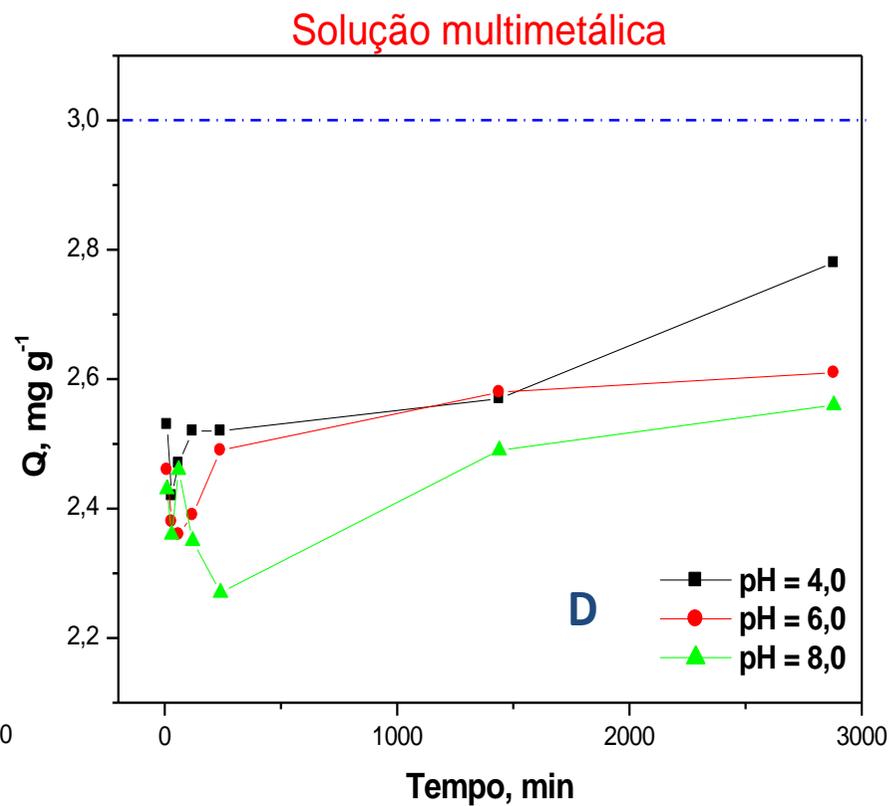
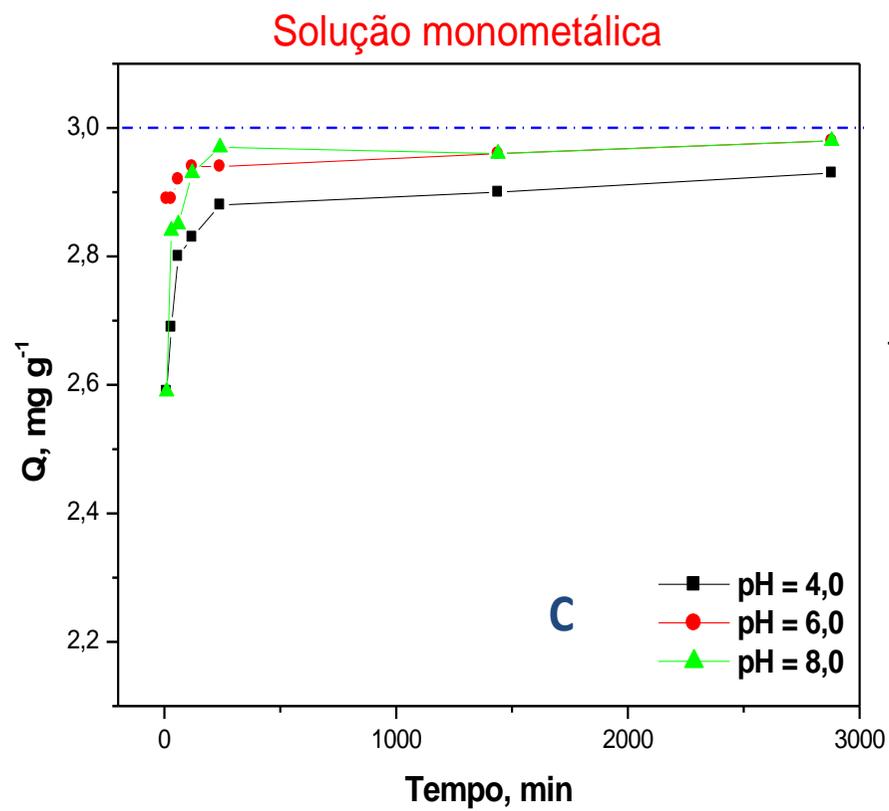
No estudo de adsorção, todos os valores dos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos retidos na torta de filtro foram então calculados a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução, usando a Equação 8 (pág. 47) para calcular Q_{eq} , que é a capacidade de adsorção de espécies metálicas, em mg por g de torta de filtro *in natura*.

A Figura 16 mostra a retenção de íons Cr(III) em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A e B) e São Paulo (C e D), sendo, as figuras 16A e C de AL e SP, respectivamente, da solução monometálica e 16B e D de AL e SP, respectivamente, da solução multimetálica. Os estudos foram realizados em pH 4,0; 6,0 e 8,0 para avaliar o comportamento do processo de adsorção nesses três ambientes diferentes.

Figura 16: Perfil de adsorção do Cr(III) por amostras de tortas de filtro *in natura*. Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Autor



Pela curva obtida para retenção de cromo pelas amostras de TF na solução monometálica em pH 6,0, pode-se observar que nos primeiros 10 min, aproximadamente 95,5 e 96,5% do metal adicionado foi retido para as TF/ AL e SP, respectivamente. A solução monometálica em pH 6,0 apresentou melhores resultados de adsorção. Após 240 min de contato, para as amostras TF-AL se observou retenção em torno de 100% ($3,00 \text{ mg g}^{-1}$). Para as amostras TF-SP após 240 min de contato observa-se retenção de aproximadamente 99% do metal adicionado. Entretanto essa amostra atingiu após 2880 min retenção comparáveis às TF-AL. Esses resultados evidenciam a influência da matéria orgânica no processo de retenção, principalmente nos primeiros minutos de contato, uma vez que dois ou mais mecanismos de retenção podem ocorrer simultaneamente dependendo do tipo de matéria orgânica, da natureza do íon trocável na superfície do material, da acidez superficial e do conteúdo da mistura do sistema. Para íons cromo, o pH com máxima retenção foi 6,0. Devido o elevado teor de MO presente nessas amostras, pode-se inferir a presença de grupos ácidos na superfície da TF (devido a processos de decomposição), aumentando assim a retenção de íons cromo devido às forças eletrostáticas de atração entre a superfície da TF negativa e íons cromo. Uma redução dessas interações resulta em diminuição da adsorção do Cr em $\text{pH} > 6,0$, que tende a precipitar na forma de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Diversos trabalhos evidenciam elevada retenção de íons cromo(III) por diversas matrizes de origem natural, sendo muitas delas inferiores a 80% para adsorção em fibras de coco (MOHAN et al., 2006) e farelo de arroz cru (OLIVEIRA et al., 2005). Encontra-se na Tabela 6 os valores de retenção (%) do íons Cr(III) solução monometálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

De acordo com o diagrama de distribuição das espécies de Cr(III) em solução em função do pH (pág. 32), Em pH 4,0 se tem uma fração de 50% de Cr(III) livre e 50% de CrOH^{2-} , aumentando o valor de pH para 6,0 a maior fração é de CrOH^{2-} , além da interação eletrostática, deve-se fazer ligações de hidrogênio. Em pH acima de 6,0, ocorre a precipitação ou formação do hidróxido.

Tabela 6: Adsorção de Cr(III) em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Turfas	5,0	96	3000	BATISTA (2009)
Bagaço de laranja	5,0	58	500	Souza, et. al., 2012
Carvão ativado	3,0	80	-	DI NATALE, et al., 2009
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4,0	97	240	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6,0	99	60	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8,0	90	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4,0	97	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6,0	99	120	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8,0	99	1440	Este trabalho

Fonte: Autor

Quando se compara a adsorção da solução multimetálica (16B e D) com a solução monometálica (16A e C) pode se observar um decréscimo na retenção do Cr(III) por causa da competição com outros metais presentes na solução, mas, nos primeiros 10 min obteve uma adsorção de aproximadamente, 82% para ambas as tortas de AL e SP e atingiu adsorção máxima de 95 e 87 % de AL e SP, respectivamente em pH 6,0. A adsorção do cromo, por sua vez, ocorre principalmente devido a sua elevada carga eletrostática (3+) em pH 4,0 que possibilita interação com sítios diversos das tortas de filtro. Encontra-se na Tabela 7 os valores de retenção (%) do íons Cr(III) solução multimetálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 7: Adsorção de Cr(III) em solução multimetálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

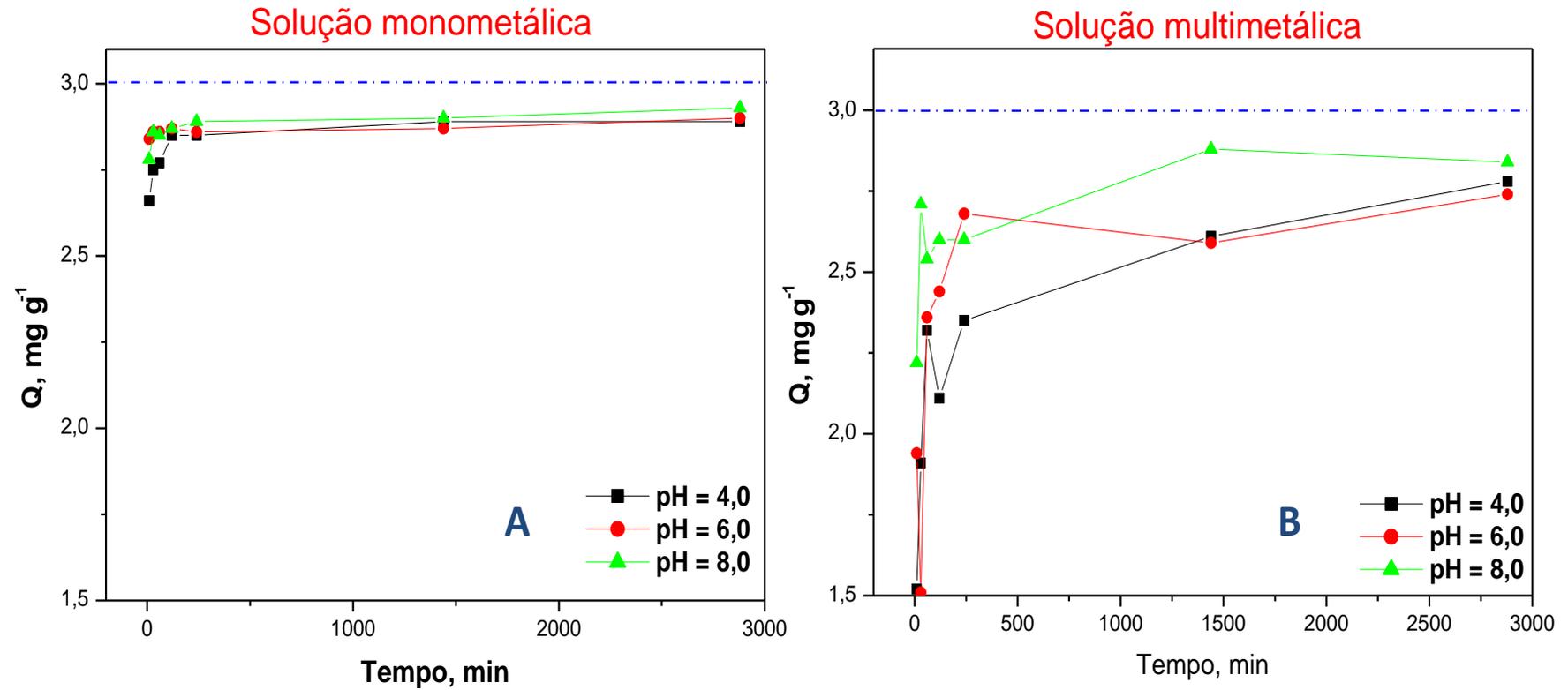
MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Pó do mineral Montmorilonita	6,0	81	30	SILVA, 2005
Macroalga <i>Ulva Sp.</i>	4,5	94	60	VIJAYARAGHAVAN, K e JOSHI U. M., 2014
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4,0	95	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6,0	95	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8,0	93	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4,0	92	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6,0	87	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8,0	85	2880	Este trabalho

Fonte: Autor

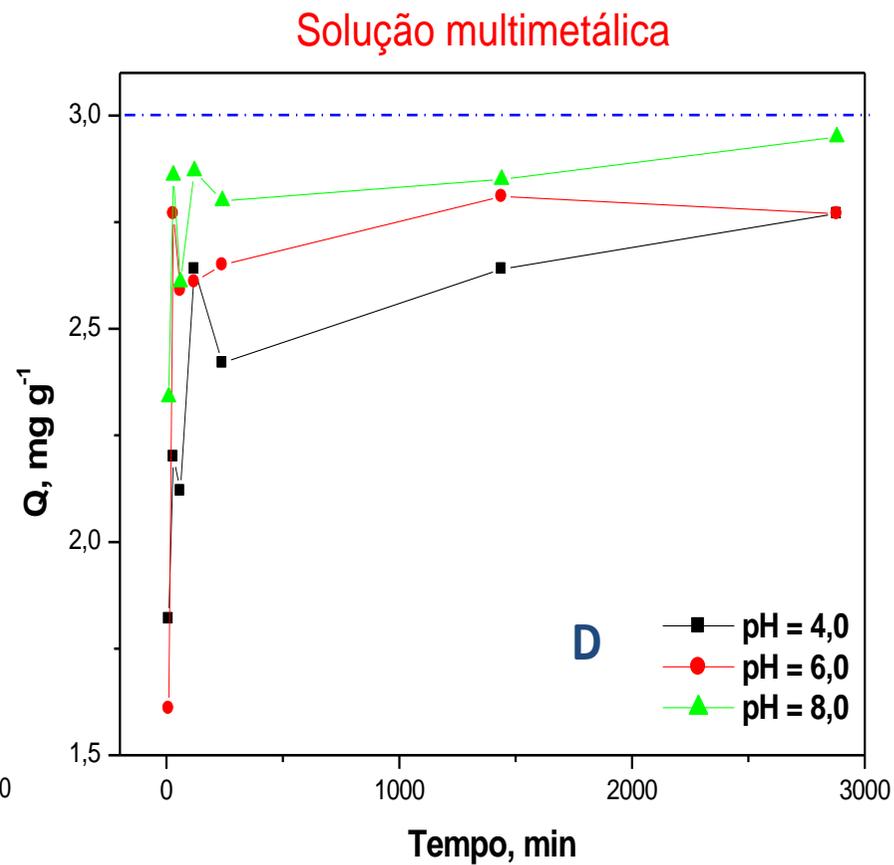
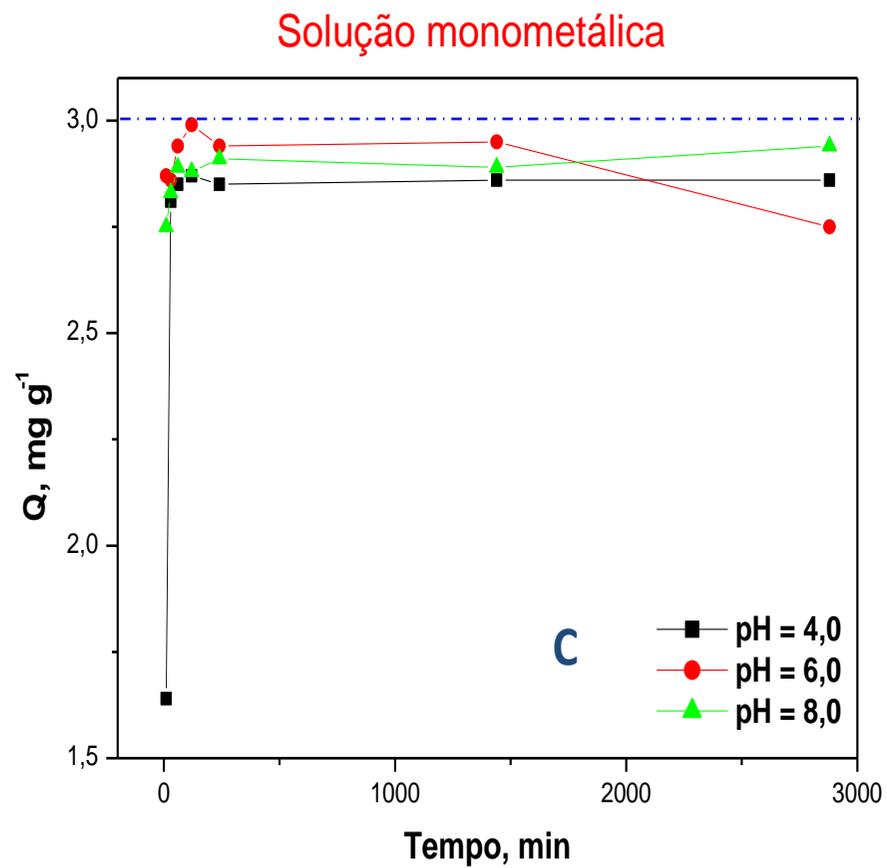
O crômio reage com os grupos de ácido carboxílico, libertando prótons e, conseqüentemente, reduzindo o pH. De acordo com THURMAN (1985) *apud* BATISTA (2009), o grupo funcional de ácido carboxílico é um dos mais importantes em materiais orgânicos naturais. Os compostos que contenham este grupo funcional, que pode atuar para tamponar o meio, devido à sua fraca acidez, incluem ácidos aromáticos, ácidos alifáticos e dicarboxílicos aromáticos e alifáticos.

A Figura 17 mostra a retenção de íons Cu^{2+} em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A e B) e São Paulo (C e D), sendo, as figuras 17A e C de AL e SP, respectivamente, da solução monometálica e 17B e D de AL e SP, respectivamente, da solução multimetálica. Os estudos foram realizados em pH 4,0; 6,0 e 8,0 para avaliar o comportamento do processo de adsorção nesses três ambientes diferentes. Os valores de Cu(II) retidos na torta de filtro foram então calculados a partir da diferença entre as concentrações iniciais e finais da solução.

Figura 17: Perfil de adsorção do Cu(II) por amostras de tortas de filtro in natura. Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada a indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).



Fonte: Autor



Pela curva obtida na solução monometálica para pH = 6,0 para retenção de cobre pelas amostras de TF, pode-se observar que nos primeiros 10 min aproximadamente 95% do metal adicionado foi retido pelas amostras TF-AL e no mesmo período a amostra TF-SP reteu cerca de 94% do metal adicionado. Após 240 min observa-se que a TF-SP reteve em torno de 100% (2,99 mg g⁻¹) enquanto que a amostra TF-AL reteve aproximadamente 96% (2,87 mg g⁻¹). Para a amostra TF-SP a retenção máxima ocorreu com 240 min em pH 6, retendo cerca de 3 mg g⁻¹ de cobre. Já para as amostras TF-AL, ocorreu retenção máxima em pH 8, retendo cerca de 2,94 mg g⁻¹. Essa diferença pode estar associada à quantidade de grupos funcionais presentes nas amostras, podendo ocorrer equilíbrios tamponantes nesses grupos na faixa de pH estudada. As amostras de TF-AL apresentam os maiores teores de MO, entretanto, apresentaram menor retenção para íons cobre, quando comparadas às amostras TF-SP. Essa diferença observada para íons cobre pode estar associada à natureza do íon metálico e dos grupos funcionais presentes na MO dessas tortas de filtro. O cobre é um calcófilico, que apresenta afinidade com grupos aminos e cianos presentes na estrutura da MO. Assim, podemos inferir que mesmo possuindo menor teor de MO, as amostras TF-AL devem possuir maiores teores desses grupos funcionais em sua estrutura. Encontra-se na Tabela 8 os valores de retenção (%) do íons Cu(II) solução monometálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

De acordo com o diagrama de distribuição das espécies (pág. 28), o Cu(II) em solução na faixa de pH 0 – 6,0 é encontrado na forma livre juntamente com as espécies CuOH⁺ e Cu(OH)₂. Acima de pH 6,0 a espécie Cu(II) decresce e em pH 8,0 esta espécie se apresenta em fração menor, havendo formação de precipitado ou hidróxido.

Tabela 8: Adsorção de Cu em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Quitossana modificada	6,0	80	2700	LAUS, 2011
Casca de coco verde modificado (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	6,0	60	4320	SALVADOR, 2009
Carvão ativado de endocarpo da noz de macadâmia	6,0	55	900	ROCHA, 2006
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4,0	96	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6,0	96	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8,0	97	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4,0	96	120	Este trabalho

Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6,0	100	240	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8,0	97	240	Este trabalho

Fonte: Autor

Analisando o perfil de adsorção de Cu(II) na solução multimetálica de ambas as amostras, a retenção foi melhor em pH = 8,0 para todos os tempos analisados. Nos primeiros 30 min a TF/AL reteu aproximadamente 91%, equivalente a 2,72 mg g⁻¹. Para o mesmo tempo a TF/SP teve uma adsorção de 78% equivalente a 2,34 mg g⁻¹ e a adsorção máxima em 4320 min de 98%, sendo que, com 60 min teve uma retenção de 96%. A amostra TF/AL teve uma adsorção máxima em 1440 min de 96% com 2,88 mg g⁻¹. Encontra-se na Tabela 9 os valores de retenção (%) do íons Cu(II) solução multimetálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

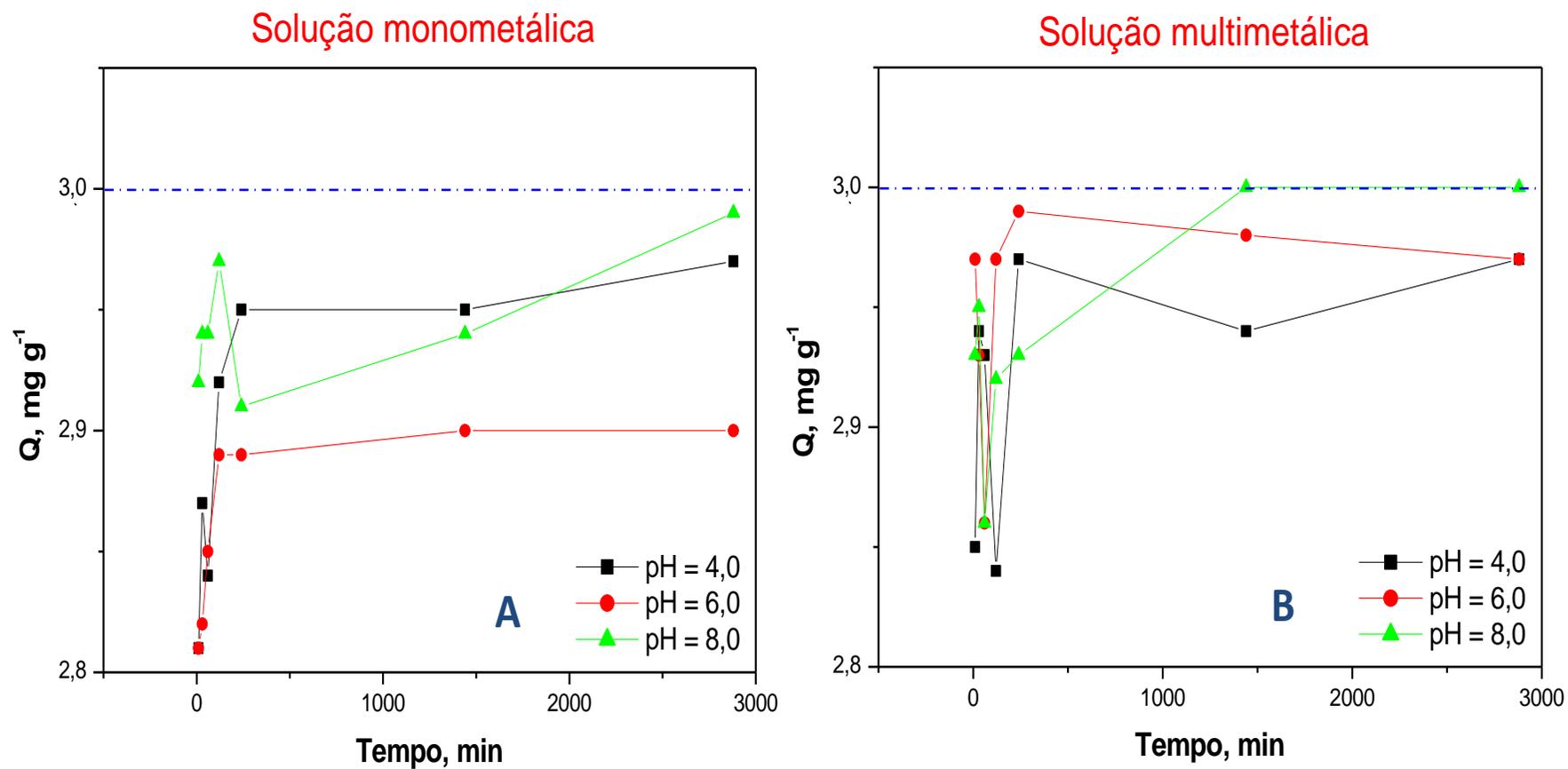
Tabela 9: Adsorção de Cu(II) em solução multimetálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

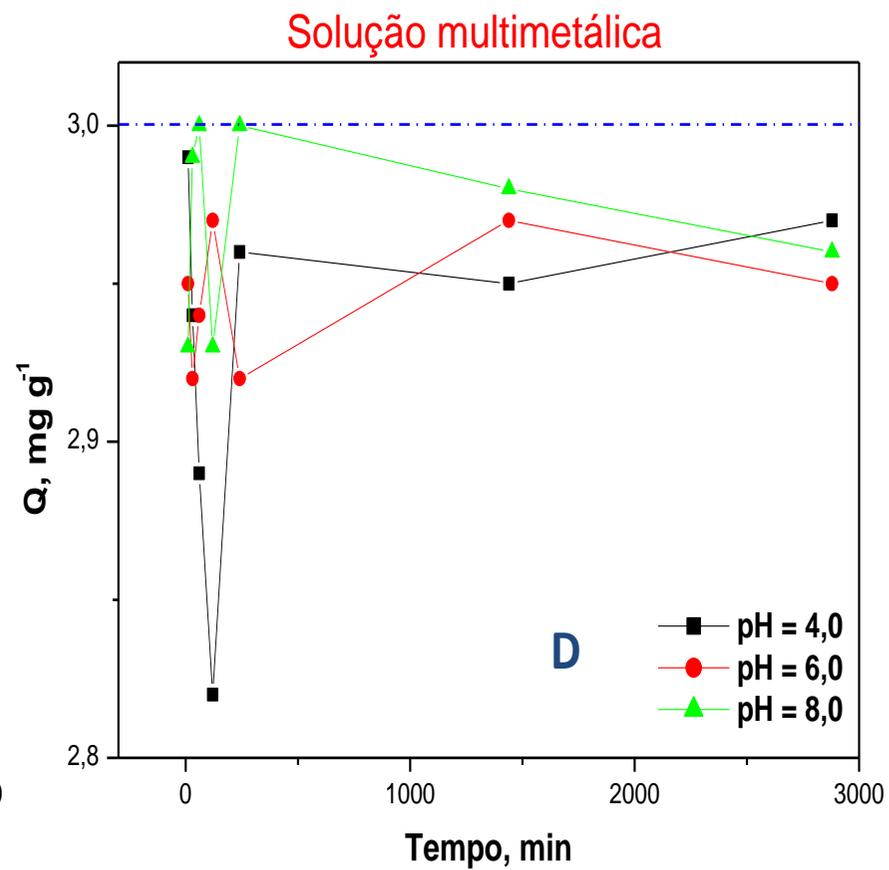
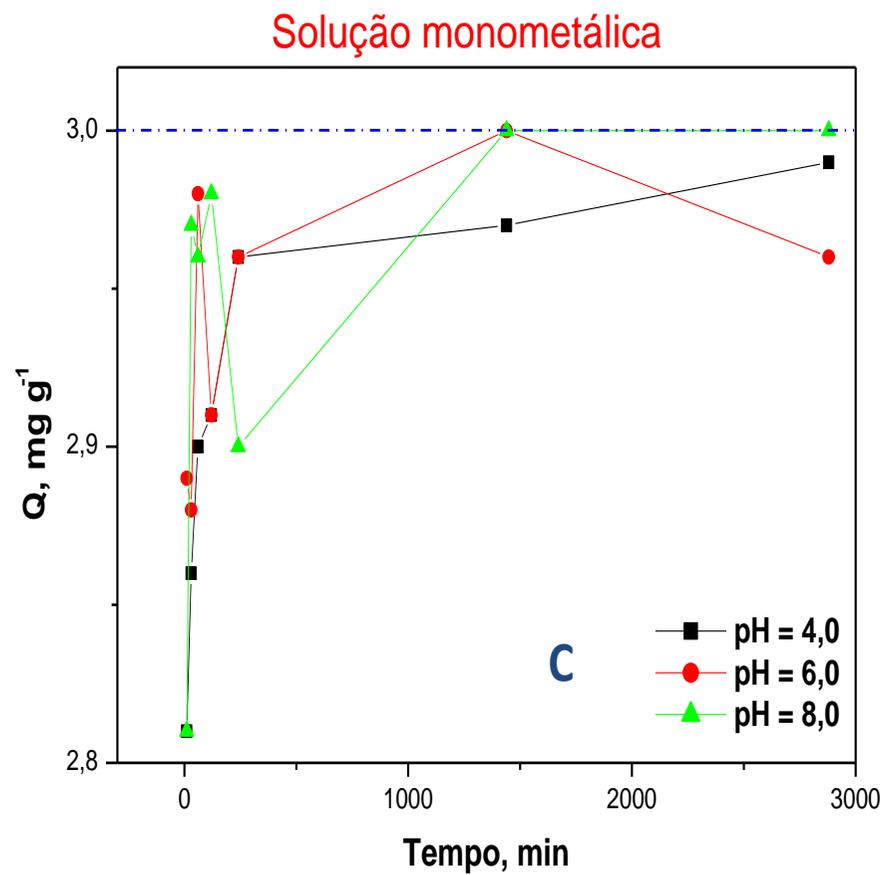
MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Bagaço de caju tratado (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	98	1440	MOREIRA et al., 2009
Pó da casca de coco verde <i>in natura</i>	5.0	73	720	SOUSA (2007)
Pó da casca de coco verde tratado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	98	360	SOUSA (2007)
Cinzas volantes	5,0	100	90	Visa, et al., 2010
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4,0	87	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	90	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	96	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4,0	87	240	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	93	60	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	94	10	Este trabalho

Fonte: Autor

A Figura 18 mostra a retenção de íons Pb(II) em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A e B) e São Paulo (C e D), sendo, as figuras 18A e C de AL e SP, respectivamente, da solução monometálica e 18B e D de AL e SP, respectivamente, da solução multimetálica de acordo com os experimentos anteriores já descritos.

Figura 18: Perfil de adsorção do Pb(II) por amostras de tortas de filtro *in natura*. Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).





Analisando os gráficos da solução monometálica (18A e C), a adsorção de chumbo foi diferente dos demais metais, porque para as duas amostras (TF/AL e TF/SP) houve uma retenção de $2,98 \text{ mg g}^{-1}$ o que representa 99,5% nos três pH (4,0; 6,0 e 8,0) nos tempos iniciais, sendo que para TF/AL em pH = 8,0 teve melhor resultado e para TF/SP foi pH = 6,0. Uma diferença entre amostras foi na curva obtida para TF/AL em pH 6,0 para o tempo de 10 min onde a retenção de Pb^{2+} foi menor que da TF/SP, mas, logo em seguida atingiu adsorção semelhantes às demais soluções de pH 4,0 e 8,0. A amostra TF/AL adsorveu de $2,99 \text{ mg g}^{-1}$, aproximadamente 99,6% com metal chumbo. Enquanto que, a TF/SP adsorveu $3,0 \text{ mg g}^{-1}$ (100%), para pH 6 e 8,0 em 1440 min. Encontra-se na Tabela 10 os valores de retenção (%) do íons Pb(II) solução monometálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 10: Adsorção de Pb(II) em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Resíduo sólido urbano (aterro sanitário)	7	85	1080	MOREIRA et al., 2009
Quitosana modificada	5,0	30	360	LAUS, 2011
Casca de banana	5,0	86	20	ANWAR, et al., 2010
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4,0	98	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6,0	99	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8,0	99	120	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4,0	99	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6,0	100	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8,0	100	1440	Este trabalho

Fonte: Autor

Diferentemente dos outros metais presentes na solução multimetálica o chumbo teve um perfil de adsorção bem semelhante do perfil da solução monometálica, porque a porcentagem de retenção permaneceu praticamente constante próximo a 100% sem variação significativa para todos os pH analisados.

Em vários trabalhos, compara-se o chumbo com o cádmio, e lista-se o chumbo como o íon mais adsorvido (MORERA et al., 2001) e esta comparação é feita com base no diagrama de distribuição das espécies de Pb(II) e Cd(II) (pág. 30 e 29 respectivamente), por apresentarem semelhança no comportamento em solução em função do pH. Os dois metais

(Pb e Cd) em solução apresentam espécies livres (Pb(II) e Cd(II) e hidróxidos para faixa de pH de 4,0 – 8,0. Em relação ao chumbo, as interações com as partículas são predominantemente mais específicas e menos dependentes das cargas superficiais (PIERANGELI et al., 2001). Tabela 11 os valores de retenção (%) do íons Pb(II) solução multimetálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 11: Adsorção de Pb(II) em solução multimetálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

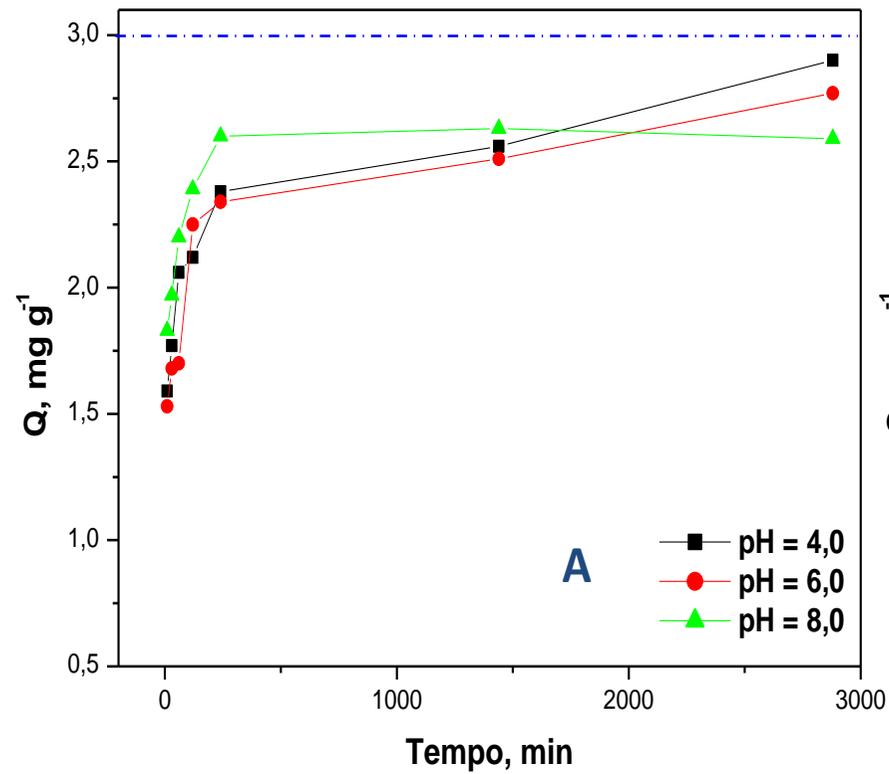
MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Bagaço de caju tratado <i>in natura</i>	5.0	95	1440	MOREIRA et al., 2009
Pó da casca de coco verde <i>in natura</i>	5.0	96	1440	SOUSA (2007)
Pó da casca de coco verde tra-tado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	100	180	SOUSA (2007)
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4.0	99	240	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	99	10	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	99	30	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4.0	100	10	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	99	120	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	100	60	Este trabalho

Fonte: Autor

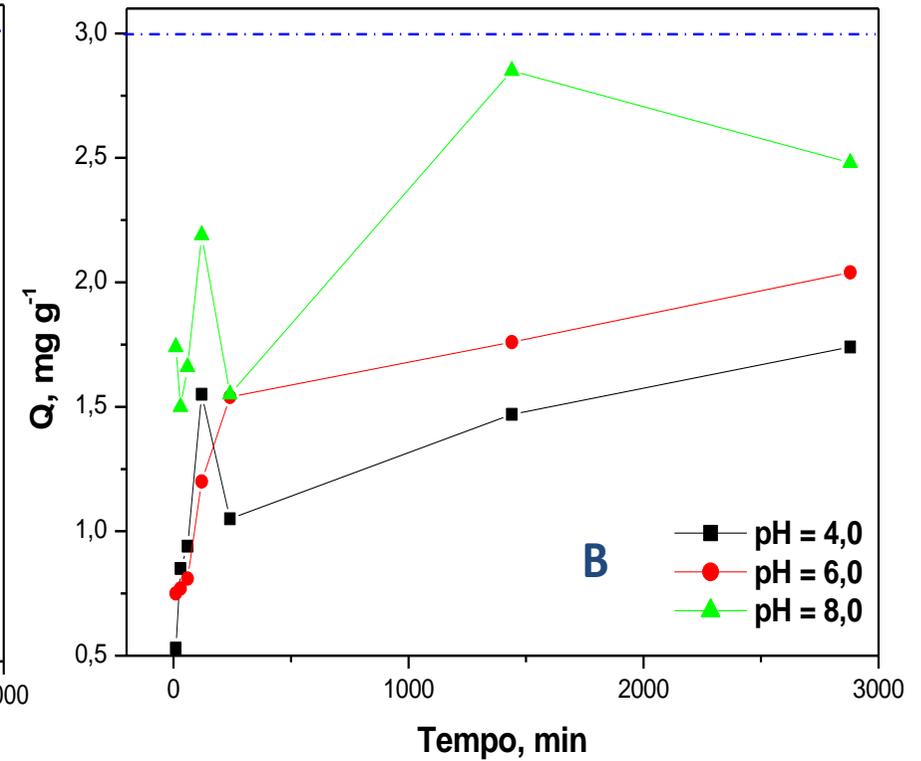
A Figura 19 mostra a retenção de íons Ni(II) em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A e B) e São Paulo (C e D), sendo, as figuras 19A e C de AL e SP, respectivamente, da solução monometálica e 19B e D de AL e SP, respectivamente, da solução multimetálica de acordo com o procedimento experimental anteriormente descritos.

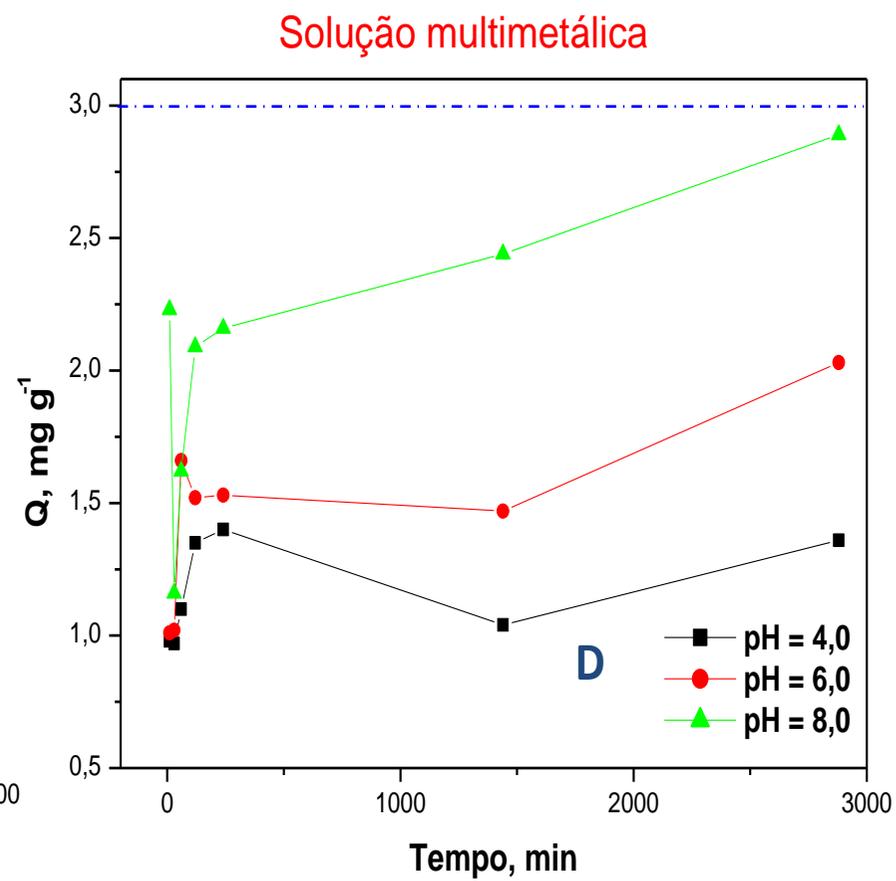
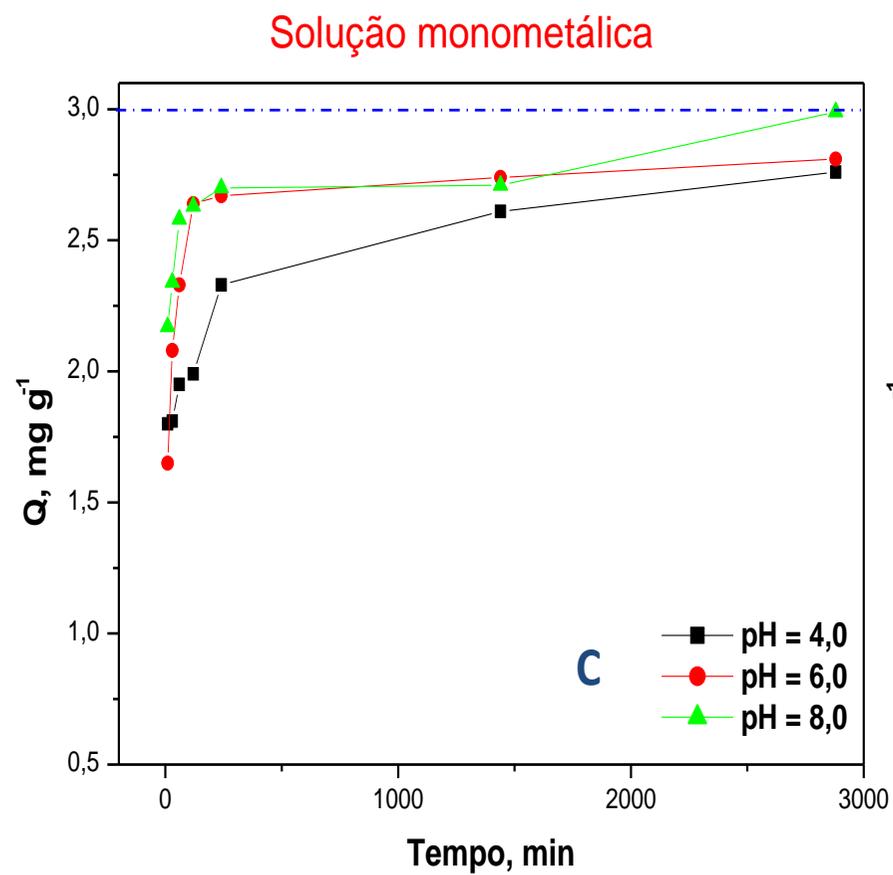
Figura 19: Perfil de adsorção do Ni(II) por amostras de tortas de filtro *in natura*. Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).

Solução monometálica



Solução multimetálica





De acordo com as curvas obtidas para retenção de Ni(II) pelas amostras de TF na solução monometálica, pode-se observar que para TF/AL (19A) houve uma adsorção semelhantes para os valores de pH nos primeiros 240 min, sendo que, a solução de pH 8,0 permaneceu em equilíbrio dinâmico após esse tempo tendo, uma retenção de aproximadamente 86,6 %. Já para pH 4,0 e 6,0 o comportamento de retenção a partir dos 240 min teve um ligeiro aumento para 96,5 e 92,5 %, respectivamente, em 2880 min. Para a TF/SP o perfil de adsorção foi diferente porque o equilíbrio foi atingido próximo de 240 min para pH 6,0 e 8,0. Em pH 6,0 a retenção máxima foi de 94 % e pH 4,0 de 91,9 % e pH 8,0 de aproximadamente, 100% em 2880 min. Em geral as duas TF (SP e AL) tem um perfil de adsorção de Ni(II) semelhante, havendo uma diferenciação apenas para pH 6,0 com uma melhor retenção nesta faixa de pH para a TF/SP. Encontra-se na Tabela 12 os valores de retenção (%) do íons Ni(II) solução monometálica para as amostras de TF/AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 12: Adsorção de Ni(II) em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Coco verde <i>in natura</i>	5	47	100	VIANA e GAUBEUR, 2013
Bagaço de cana de açúcar <i>in natura</i>	5	40	20	VIANA e GAUBEUR, 2013
Coco verde tratado (NaOH 0,1 mol L ⁻¹) ¹⁾	5	93	60	VIANA e GAUBEUR, 2013
Bagaço de cana de açúcar tratado (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5	87	60	VIANA e GAUBEUR, 2013
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4.0	96	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	93	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	87	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4.0	92	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	94	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	100	2880	Este trabalho

Fonte: Autor

Para a solução multimetálica, o estudo da competição do níquel em adsorver na torta de filtro com outros metais presentes na solução, mostrou que o perfil de adsorção do foi bem diferentes das outras espécies, porque houve uma baixa retenção comparando com a solução monometálica. Para TF/AL (19B), em pH 6,0 a retenção de níquel mínima ocorreu nos primeiros 10 min de 25% e a máxima em 4320 min com 68%. Para TF/SP (19D), em pH

6,0 reteve 33,7% nos primeiros 10 min e 67,7% em 2880 min, mas, o melhor perfil de retenção foi em pH 8,0 para ambas as amostras que adsorveu $2,85 \text{ mg g}^{-1}$, aproximadamente, 95% para TF/AL e $2,89 \text{ mg g}^{-1}$, aproximadamente, 96% para TF/SP. SCHEIDL et al., (2013), com uma solução multimetálica de Ni, Cd e Zn 10 mg L^{-1} utilizando turfa como material adsorvente obteve uma retenção máxima de 75% em 120 min. Encontra-se na Tabela 13 os valores de retenção (%) do íons Ni(II) solução multimetálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Analisando o diagrama de distribuição das espécies (pág. 31) o níquel se apresenta em solução na forma livre (Ni(II)) na faixa de pH 0 – 8,0. Acima desta faixa ocorre a formação de hidróxidos e precipitados.

Tabela 13: Adsorção de Ni(II) em solução multimetálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

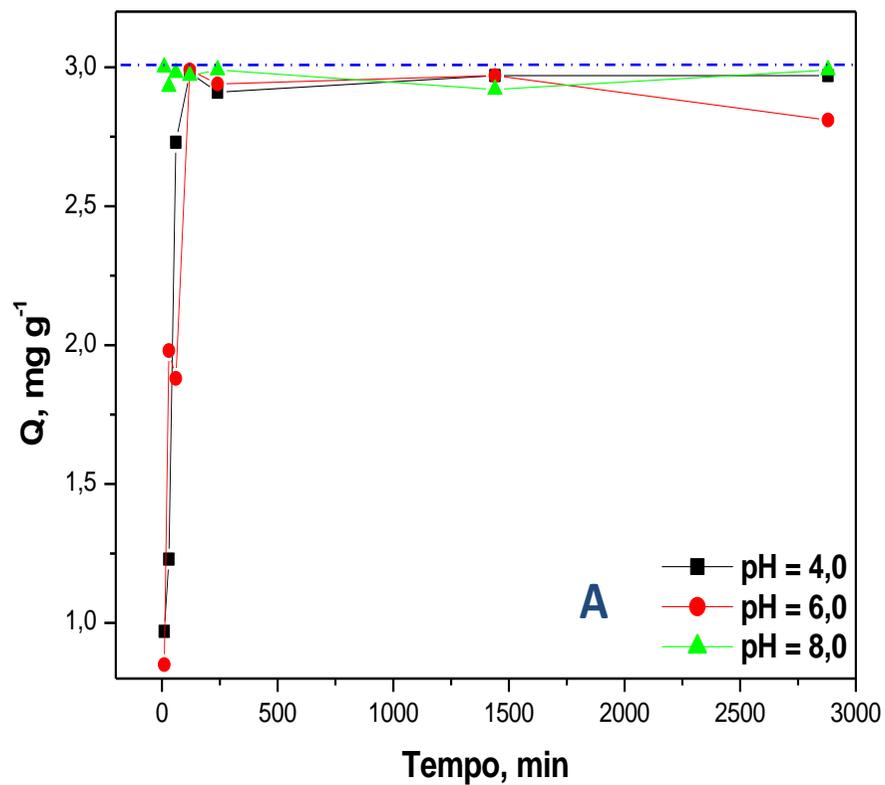
MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Bagaço de caju tratado <i>in natura</i>	5.0	50	180	MOREIRA et al., 2009
Bagaço de caju tratado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	90	1440	MOREIRA et al., 2009
Pó da casca de coco verde <i>in natura</i>	5.0	56	1440	SOUSA (2007)
Pó da casca de coco verde tra-tado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	86	360	SOUSA (2007)
Cinzas volantes	5,0	100	20	VISA, et al., 2010
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4.0	58	4320	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	68	4320	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	95	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4.0	62	4320	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	68	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	96	2880	Este trabalho

Fonte: Autor

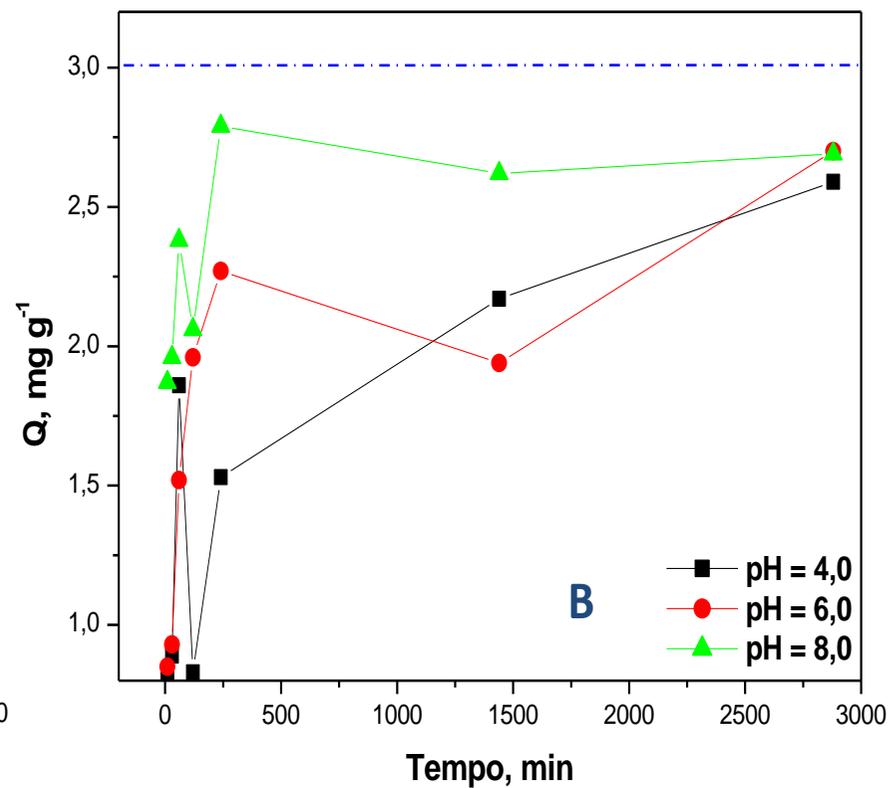
A Figura 20 mostra a retenção de íons Cd(II) em função do tempo nas amostras de torta de filtro *in natura* coletadas em Alagoas (A e B) e São Paulo (C e D), sendo, as figuras 20A e C de AL e SP, respectivamente, da solução monometálica e 20B e D de AL e SP, respectivamente, da solução multimetálica. Os estudos foram realizados de acordo com o procedimento experimental já descrito anteriormente.

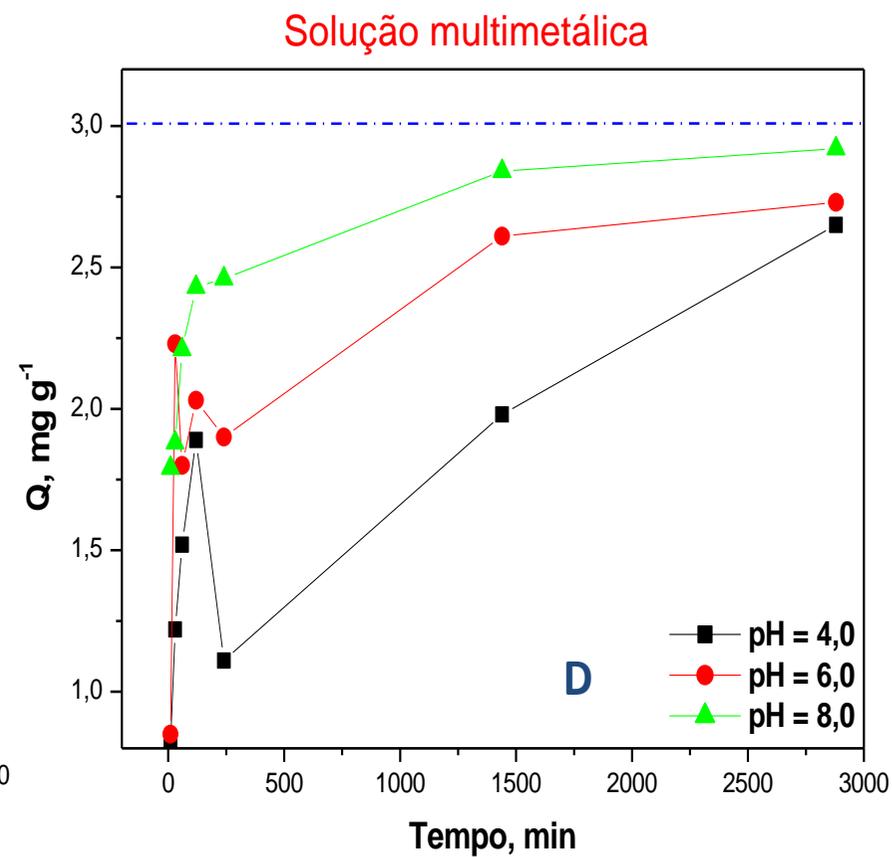
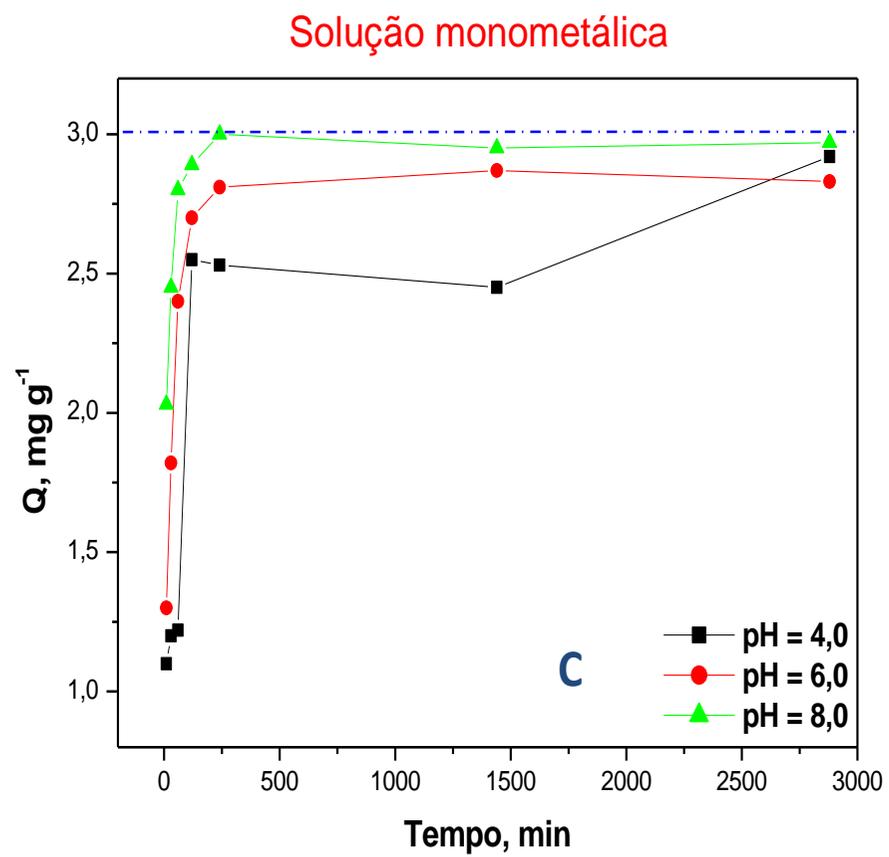
Figura 20: Perfil de adsorção do Cd(II) por amostras de tortas de filtro *in natura*. Para: A) TF Alagoas (solução monometálica), B) TF Alagoas (solução multimetálica), C) TF São Paulo (solução monometálica) e D) TF São Paulo (solução multimetálica). A linha tracejada indica o valor máximo de q ($3,0 \text{ mg g}^{-1}$) para as condições avaliadas. ($T = 25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$; equilíbrio pH 4,0; 6,0 e 8,0).

Solução monometálica



Solução multimetálica





O Cádmiu pode participar de reações de troca iônicas em superfícies carregadas negativamente. Em meio ácido, a reação é reversível. Entretanto, a adsorção aumenta o pH e pode se tornar irreversível (ATSDR, 2008). O cádmio em águas superficiais e subterrâneas pode existir como íon hidratado ou complexado com outras substâncias orgânicas (OLIVEIRA, 2011). Enquanto as formas solúveis podem se mobilizar na água e, as formas não solúveis ou adsorvidas são relativamente imóveis (ATSDR, 2008). De acordo com o diagrama de distribuição das espécies de Cd(II) (pág. 29), em solução na faixa de pH de 4,0 – 8,0 as espécies estão na forma livre, hidratado ou hidróxidos. Solução com somente íon Cd(II) livre só em valores de pH abaixo de 2,0.

De acordo a Figura 20A para a TF/AL a adsorção foi máxima de 3,0 mg g⁻¹ (100 %) em apenas 10 min de contato do metal com a torta permanecendo praticamente constante para o pH 8,0. Já para os valores de pH 4,0 e 6,0 a retenção de 99,5 % ocorreu próximo de 120 min. O perfil de adsorção da TF/SP foi similar apenas para o pH 8,0 precisando de mais tempo (240 min) para atingir uma retenção de 100 %. Enquanto que, a máxima adsorção de cádmio 97,4 % e 95,6 % em 2880 min para pH 4,0 e em 1440 min para 6,0, respectivamente. PETRONI et al., 2000, usou o método de adsorção para íons Zn²⁺ e Cd²⁺ em colunas de turfa. Os resultados mostraram que a turfa é capaz de adsorver aproximadamente 99% dos metais estudados em solução em uma faixa de pH de 3,7 a 6,5. SOUSA et al., (2007), utilizando o pó da casca de coco verde após o tratamento com NaOH 0,1 mol L⁻¹, removeu 99,5 e 97,9 % de íons Pb⁺² e Cu⁺², respectivamente. Entretanto, para os íons Cd⁺², Ni⁺² remoções de 98,5, 90,3 %, respectivamente, foram obtidas após o tratamento com NaOH 1,0 mol L⁻¹. A retenção do cádmio, segundo McBRIDE (1994), ocorre, majoritariamente, por meio das forças eletrostáticas das partículas negativamente carregadas, o que a torna altamente dependente da capacidade de troca catiônica (CTC). Encontra-se na Tabela 14 os valores de retenção (%) do íons Cd(II) solução monometálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 14: Adsorção de Cd(II) em solução monometálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Quitosana modificada	6	35	660	LAUS, 2011
Casca de arroz	4	65	20	PATEL, et al., 2013
Casca de banana	3	89	20	ANWAR, et al., 2010
Casca de guandu	5	49	20	PATEL, et al., 2013

Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4.0	99	120	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	99	120	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	100	10	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4.0	97	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	95	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	100	240	Este trabalho

Fonte: Autor

Analisando o perfil de adsorção das soluções multimetálica das tortas de filtro AL (20B) e SP (20D), pode-se observar que para ambas, os melhores resultados de retenção de Cd(II) ocorreu em pH 8,0, nos primeiros 30 min houve uma retenção de 62,3% e 32,3% para TF/SP e TF/AL, respectivamente. A retenção de cádmio na TF/AL e SP para os três pH analisados teve uma redução na quando comparado com a solução monometálica. A adsorção máxima ocorreu em 2880 min com 94,4% em pH 8,0 para TF/SP e 90,2% em pH 6,0 para TF/AL. Encontra-se na Tabela 15 os valores de retenção (%) do íons Cd(II) solução multimetálica para as amostras de TF-AL e SP para todos os valores de pH avaliados e em comparação com outras matrizes.

Tabela 15: Adsorção de Cd(II) em solução multimetálica por TF-AL e SP nos valores de pH estudados e em comparação com outras matrizes.

MATRIZ	pH	RETENÇÃO, %	TEMPO, min	REFERÊNCIA
Bagaço de caju <i>in natura</i>	5.0	65	180	MOREIRA et al., 2009
Bagaço de caju tratado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	98	360	MOREIRA et al., 2009
Pó da casca de coco verde <i>in natura</i>	5.0	67	1440	SOUSA (2007)
Pó da casca de coco verde tra-tado com (NaOH 0,1 mol L ⁻¹)	5.0	97	180	SOUSA (2007)
Cinzas voltantes	5,0	97	30	Visa, et al., 2010
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	4.0	72	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	6.0	92	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> Alagoas	8.0	93	1440	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	4.0	66	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	6.0	87	2880	Este trabalho
Torta de filtro <i>in natura</i> São Paulo	8.0	95	2880	Este trabalho

Fonte: Autor

Em geral, em determinados valores de pH ocorre a desprotonação dos sítios ativos das TF, favorecendo a atração dos íons metálicos, assim quanto maior o valor de pH melhor a adsorção dos metais, porém alguns metais podem sofrer hidrólise em diferentes faixa de acordo com o valor de pH, de acordo com os diagramas de distribuição. Analisando o tempo de contato dos íons em solução monometálica foi possível visualizar para praticamente todos os metais analisados que nos primeiros 240 min houve uma retenção de aproximadamente ou de 100% da concentração adicionada. Por exemplo, para o chumbo, cobre e cádmio, em ambas as amostras (AL e SP). Mesmo a TFAL apresentando um teor de MO maior que a TFSP, a TFSP apresentou valores de retenção maior, com pouca variação, para a maioria dos metais estudados, esse comportamento pode ser corroborado com o espectro da região do infravermelho que apresentou bandas de grupos funcionais (ácidos carboxílicos, éteres, cetonas) e bandas de C=C referentes à aromaticidade maior para TF/SP, contribuindo para maiores sítios responsáveis pela adsorção desses metais. Em solução multimetálica, a retenção teve um decréscimo nos tempos iniciais mas, atingiu bons resultados quando comparado com outras matizes, em pH 8 os valores de retenção foram mais altos quando comparado com os pH 4 e 6,0 sendo que, em pH 6,0 esses valores de retenção foram bem similares.

4.4 Estudo cinético

A adsorção pode ser descrita em uma série de etapas, por exemplo, transferência de massa da fase fluida para a superfície da partícula, difusão dentro da partícula e adsorção na superfície (FERNANDES, 2005). No processo de adsorção, quando a etapa controladora da velocidade de adsorção é ocasionada pela resistência externa, o gráfico $\ln C_t$ versus t pode ser linear, indicando que esta etapa está controlando a adsorção (NEVSKAIA et al., 1999).

Os modelos cinéticos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e de Elovich foram testados para os dois adsorventes (TF/AL e TF/SP). Os parâmetros cinéticos foram obtidos através das Equações 02, 04, 05 e 07, que constam na revisão bibliográfica.

As Tabelas 16 e 17 apresentam os parâmetros dos modelos onde foram verificadas pelos gráficos linear de $\ln (Q_e - Q_t)$ versus t para a equação de pseudoprimeira ordem, t/Q_t versus t para pseudosegunda ordem, Q_m (mg g^{-1}) versus $t^{1/2}$ para difusão intrapartícula e Q_m (mg g^{-1}) versus $\ln t$ (min) para modelo de Elovich. Também são apresentados os parâmetros k_1 , k_2 , k_p , Q_c , C e r segundo cada modelo.

Tabela 16: Parâmetros de cinética de adsorção da solução monometálica da Torta de filtro In natura de AL e SP, pH = 6,0.

Metal	Material	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			Difusão intrapartícula			Elovich		
			Q _e (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	r	Q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r	K _P (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	r	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹) ¹	β (mg g ⁻¹)	r
Cu(II)	TF (SP)	2,94	0,07	4,03x10 ⁻³	0,9930	2,95	0,19	0,9998	5,73x10 ⁻³	2,83	0,9912	3,15x10 ⁻²	2,76	0,9992
	TF (AL)	2,91	0,07	8,91x10 ⁻³	0,9967	2,91	0,39	0,9999	5,51x10 ⁻³	2,82	0,9887	1,59x10 ⁻²	2,81	0,9933
Cr(III)	TF (SP)	2,98	0,11	8,01x10 ⁻³	0,9331	2,98	0,14	0,9998	9,42x10 ⁻³	2,83	0,9547	1,92x10 ⁻²	2,83	0,9667
	TF (AL)	2,99	0,12	1,49x10 ⁻²	0,9507	2,99	0,26	0,9997	1,26x10 ⁻²	2,84	0,9098	1,21x10 ⁻²	2,90	0,9612
Ni(II)	TF (SP)	2,81	1,30	1,69x10 ⁻²	0,9977	2,81	3,09x10 ⁻²	0,9999	0,12	1,33	0,9852	0,34	0,91	0,9830
	TF (AL)	2,77	1,43	7,82x10 ⁻³	0,9520	2,76	1,25x10 ⁻²	0,9990	0,09	1,19	0,9249	0,22	0,98	0,9686
Cd(II)	TF (SP)	2,87	2,54	2,39x10 ⁻²	0,9768	2,88	3,41x10 ⁻²	1,000	0,30	0,26	0,9114	1,00	1,87	0,9723
	TF (AL)	2,99	2,67	1,44x10 ⁻²	0,9877	2,99	1,53x10 ⁻²	0,9999	0,15	0,71	0,9905	0,81	1,41	0,9965
Pb(II)	TF (SP)	3,00	6,29	1,01x10 ⁻²	0,9977	2,97	0,46	0,9998	1,27x10 ⁻²	2,81	0,9983	3,12x10 ⁻²	2,78	0,9829
	TF (AL)	2,93	1,46	2,69x10 ⁻²	0,9355	2,90	1,60	0,9997	3,52x10 ⁻²	2,52	0,9109	0,10	2,39	0,9036

Fonte: Autor

Tabela 17: Parâmetros de cinética de adsorção da solução Multimetálica da Torta de filtro In natura de AL e SP, pH = 6,0.

Metal	Material	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Pseudoprimeira ordem			Pseudosegunda ordem			Difusão intrapartícula			Elovich		
			Q _e (mg g ⁻¹)	- k ₁ (min ⁻¹)	r	Q _e (mg g ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	r	K _P (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	C (mg g ⁻¹)	r	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β (mg g ⁻¹)	r
Cu(II)	TF (SP)	2,81	0,89	2,00x10 ⁻³	0,9690	2,79	2,06x10 ⁻²	0,9998	3,20x10 ⁻³	2,55	0,9855	0,27	0,65	0,9994
	TF (AL)	2,68	2,15	9,10x10 ⁻³	0,9983	2,72	1,02x10 ⁻²	0,9995	6,00x10 ⁻³	2,31	0,9742	0,15	1,61	0,9969
Cr(III)	TF (SP)	2,61	0,26	1,50x10 ⁻³	0,9996	2,58	0,12	0,9999	3,10x10 ⁻³	2,45	0,9871	0,05	2,20	0,9988
	TF (AL)	2,85	0,51	2,60x10 ⁻³	0,9689	2,71	3,33x10 ⁻²	0,9989	3,70x10 ⁻³	2,40	0,9619	0,05	2,25	0,9616
Ni(II)	TF (SP)	2,03	1,08	3,20x10 ⁻³	0,9972	2,04	1,45x10 ⁻²	0,9999	1,60x10 ⁻²	0,92	0,9946	0,17	0,64	0,9937
	TF (AL)	2,04	1,31	1,10x10 ⁻³	1,0000	2,07	5,57x10 ⁻³	0,9989	2,09x10 ⁻²	0,66	0,9998	0,22	0,12	0,9903
Cd(II)	TF (SP)	2,73	2,34	1,00x10 ⁻³	0,9822	2,73	5,85x10 ⁻³	0,9997	3,67x10 ⁻²	0,47	0,9852	0,39	0,49	0,9998
	TF (AL)	2,70	2,51	1,20x10 ⁻³	0,9994	2,77	2,34x10 ⁻³	0,9985	3,78x10 ⁻²	7,76x10 ⁻²	0,9936	0,43	0,90	0,9910
Pb(II)	TF (SP)	2,97	2,24x10 ⁻²	3,00x10 ⁻⁴	0,9788	2,95	0,30	1,0000	5,00x10 ⁻⁴	2,98	0,9330	7,30x10 ⁻³	2,91	1,0000
	TF (AL)	2,99	2,08x10 ⁻²	2,00x10 ⁻⁴	0,9995	2,95	0,12	1,0000	8,00x10 ⁻⁴	3,01	0,9218	1,00x10 ⁻⁴	2,97	0,9590

Fonte: Autor

Os resultados apresentados nas Tabelas 16 e 17 mostraram que os valores apresentam concordância com os valores teóricos calculados (Q_c) para os modelos de pseudoprimera ordem, pseudosegunda ordem e difusão intrapartícula e Elovich para as duas soluções, mono e multimetálica. Entretanto, a correlação linear de ambas as soluções indica que os resultados de pseudosegunda ordem estão mais bem correlacionados que os outros três modelos testados. Assim, os estudos cinéticos revelaram que a equação de pseudosegunda ordem forneceu os melhores ajustes dos dados experimentais, conseqüentemente, confirmando que o controle do mecanismo de velocidade é a interação química. Estes resultados sugerem que o processo de adsorção dos íons metálicos pela Torta de filtro *in natura* de AL e SP, segue o modelo de pseudosegunda ordem.

Em resumo, o comportamento de cinética de pseudosegunda ordem para os dados experimentais indica que o tipo principal de mecanismo que controla a adsorção dos metais sobre a Torta de filtro *in natura* de AL e SP é a interação química, que ocorre entre estes metais e os grupos funcionais presentes na superfície da torta. De acordo com SOUSA, et al., (2007) e SOUSA, (2008) o modelo de pseudosegunda ordem considera que a etapa limitante do processo de adsorção envolve forças de valência através do compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato. Uma vez que o modelo de pseudosegunda ordem leva em consideração a concentração do adsorvato em solução e os sítios de adsorção do adsorvente; o mesmo propõe que a velocidade de adsorção seja dependente da quantidade de íons na superfície do adsorvente e da quantidade de íons adsorvida no equilíbrio, assinalando a quimissorção como etapa determinante do mecanismo cinético. (VASCONCELOS, 2008; HO e McKAY, 2000).

Analisando a velocidade de reação para o modelo de pseudosegunda ordem das soluções mono e multimetálica, os valores da constante k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) foi maior quando havia competição entre íons no processo de adsorção na torta de filtro, ou seja, na solução multimetálica. Para os outros modelos o perfil foi semelhante, exceto para o modelo de Elovich, que foi o contrário, a velocidade de reação foi maior para a solução multimetálica para todos os íons com exceção do Pb(II).

Como podem ser observados os parâmetros de cinética de adsorção para as soluções mono e multimetálica só foram realizados para pH 6,0 porque os resultados da retenção de todos os íons analisados foram satisfatório em comparação com outros trabalhos da literatura, mesmo que para pH 8,0 os resultados de adsorção também foram satisfatórios. E pensando em um ambiente real para uma possível remediação a faixa de pH próximo a 6,0 é mais comum.

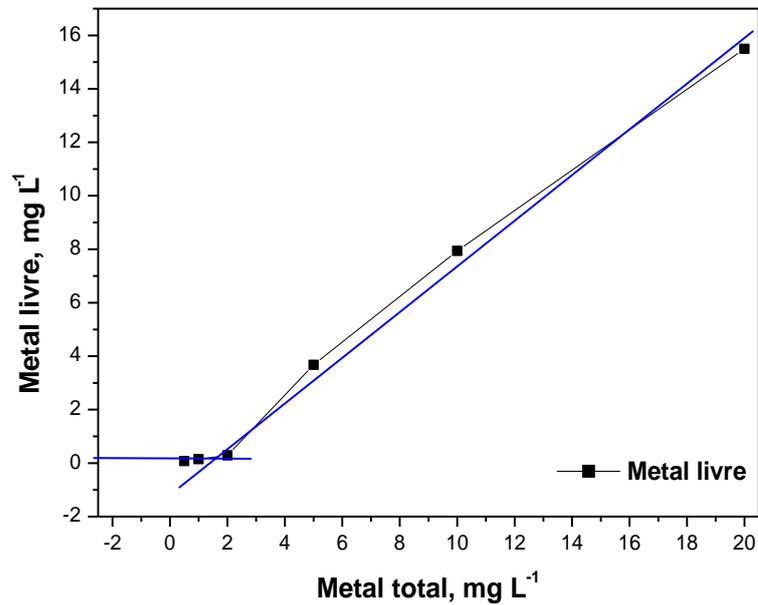
4.5 Capacidade complexante de micronutrientes e metais potencialmente tóxicos pelas amostras de substâncias húmicas de Alagoas e São Paulo utilizando sistema de ultrafiltração tangencial

A capacidade de complexação (CC) é caracterizada pela máxima quantidade de metais livres os quais podem ser complexados pelas SH em solução aquosa e fornece importantes informações quanto à afinidade das mesmas por diferentes íons metálicos. A determinação da capacidade complexante das SH extraídas de torta de filtro do estado de Alagoas (SHTF/AL) e do estado de São Paulo (SHTF/SP) por micronutrientes e metais potencialmente tóxicos (Cu(II), Cd(II), Cr(III), Ni(II) e Pb(II)) foi realizada com uma solução de SH utilizando o sistema de ultrafiltração por fluxo tangencial.

A principal vantagem da utilização do sistema de ultrafiltração é ser mais versátil para aplicações quanto à natureza do íon metálico e do ligante (BUFFLE & STAUB, 1984). Além disso, os limites de detecção para os metais são limitados às sensibilidades das técnicas empregadas na determinação dos mesmos (VAN DER BERGH et al., 2001). Comparada com outras técnicas de separação, uma vantagem da UF é de não ser demorada como a diálise e nem perturbar o equilíbrio de complexação como a cromatografia de troca iônica (NIFANT'EVA et al., 1999).

A Figura 21 mostra uma curva típica para determinação de capacidade complexante, da concentração da espécie metálica livre (mg L^{-1}) versus a concentração da espécie metálica total adicionada (mg L^{-1}). Segundo EINAX e KUNZE (1996), a curva apresenta uma mudança de inclinação na qual é obtida a capacidade de complexação pela intersecção das duas seções lineares do gráfico (ROMÃO et al., 2003).

Figura 21: Representação da curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas e São Paulo.



Fonte: Autor

Na Tabela 18 mostra as capacidades complexantes das SHTF AL e SP determinadas para os micronutrientes e metais potencialmente tóxicos Cd(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) e Pb(II). No Anexo A encontra-se os gráficos para todos os elementos analisados para SHTF/AL e SHTF/SP.

Tabela 18: Capacidade complexante das substâncias húmicas extraídas de Alagoas e São Paulo por micronutrientes e metais potencialmente tóxicos.

Amostras	Espécies metálica / Capacidade complexante em mg metal g ⁻¹ SH				
	Cd(II)	Cu(II)	Cr(III)	Pb(II)	Ni(II)
SHTF/AL	16,9	21,2	13,0	39,2	15,4
SHTF/SP	15,5	24,3	23,6	26,1	16,0

Fonte: Autor

As substâncias húmicas representam a principal forma de material orgânica e influenciam na biodisponibilidade, toxicidade, transporte, acúmulo e na concentração de metais e dependendo do meio, possuem características oxirredutoras influenciando nas espécies metálica do ambiente, formando complexos com diferentes labilidades. Pelos valores

da capacidade complexante (Tabela 18), pode-se observar a importância da matéria orgânica na capacidade de complexação das espécies metálicas e de grupos funcionais responsáveis pela complexação, principalmente, os que tem oxigênio.

Pelos resultados obtidos das capacidades complexantes (Tabela 18) pode-se descrever a seguinte ordem crescente de afinidade das SH pelos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos:

- SHTF/AL – Cr(III)<Ni(II)<Cd(II)<Cu(II)<Pb(II)
- SHTF/SP – Cd(II)<Ni(II)<Cr(III)<Cu(II)<Pb(II)

Observa-se para ambas amostras de SH que as maiores afinidades são para o íon Pb(II) e menores para Cd(II) e Cr(III). Estes dados corroboram com aqueles determinados por Santos et al. (2007) avaliando a capacidade complexante de SH de turfas. Estes estudos também corroboram com os valores da CC de SH de turfas obtidos por BOTERO, et al., (2013) para o micronutriente cobre e o metal potencialmente tóxico, o chumbo que foram os que apresentaram maiores afinidades com as SH.

A CC dos íons Cd(II) e Ni(II) nas amostras de SHTF/AL e SP foram semelhantes, ao contrário dos íons Cu(II) e Cr(III) que para SHTF/SP foi bem superiores aos complexados pela SHTF/AL. A melhor CC foi para o íon Pb(II) complexado nas SHTF/AL onde apresentou uma porcentagem de complexação bem superior que a SHT/AL.

5 CONCLUSÕES

Para as tortas de filtro, as caracterizações indicaram que a TF/SP apresentou um valor de MO menor que a TF/AL, porém, de acordo com os espectros de IV-TF apresentou bandas maiores e mais definidas correspondente a estruturas aromáticas e a TF/AL com bandas maiores correspondentes a estruturas alifáticas.

A forte atração da Torta de filtro pela maioria dos cátions metálicos em solução deve-se, principalmente, ao elevado teor da MO onde, as TF apresentaram alto teor de MO e o elevado poder de retenção dos micronutrientes e metais potencialmente tóxicos foi devido aos grupos funcionais com cargas negativas, tais como ácidos carboxílicos e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são justamente os sítios de adsorção dos metais em solução.

De uma forma geral, foi observado também que em meio competitivo (solução multimetálica) as TF analisadas tiveram suas capacidades adsorptivas reduzidas para os metais, exceto para chumbo que apresentou adsorptividade sem muita variação quando comparado com a solução monometálica.

Os modelos cinéticos pseudoprimeira ordem, pseudosegunda ordem, difusão intrapartícula e a equação de Elovich foram testados para os dois adsorventes e os resultados mostraram que o processo de adsorção dos íons metálicos pela torta de filtro *in natura* de AL e SP, segue preferencialmente o modelo de pseudosegunda ordem apresentando os melhores coeficientes de correlação para todos os íons analisados.

Para as substâncias húmicas extraídas das tortas de filtro, as caracterizações indicaram maior presença de estruturas aromáticas condensadas, corroborando com o resultado obtido pelos espectros na região do infravermelho das amostras SH TF/AL e SH TF/SP.

Pelos valores da capacidade complexante, pode-se observar a importância na matéria orgânica na capacidade de complexação das espécies metálicas. A CC dos metais avaliados foram semelhantes, sendo que a CC para o íon Pb(II) complexado nas SHTF/AL apresentou uma porcentagem de complexação bem superior que a SHT/AL. Em resumo, os resultados da CC das SHTF/AL e SHTF/SP apresentaram as seguintes ordens de afinidade crescente Cr(III)<Ni(II)<Cd(II)<Cu(II)<Pb(II) e Cd(II)<Ni(II)<Cr(III)<Cu(II)<Pb(II), respectivamente.

De uma forma geral, constatou-se que as TF/AL e SP e as SHTF/AL e SHTF/SP apresentam viabilidade de aplicação em sistemas aquáticos poluídos para adsorção/complexação de metais, especialmente os potencialmente tóxicos.

PROPOSTAS FUTURAS:

- Fazer um espectro de EDX (*elétron dispersion x-rays*) para estudar quais elementos estão presentes neste na torta de filtro *in natura*.
- Fazer análises de RMN de ^{13}C para determinação dos grupos funcionais e comparar com os resultados das caracterizações realizadas neste estudo.
- Aplicação *in-situ* em ambientes aquáticos contaminados.
- Fazer análises de RMN de ^1H das Substâncias húmicas
- Digestão das tortas de filtro

REFERÊNCIAS

ADORNA, J. C. Adubação com micronutrientes no plantio da cultura da cana-de-açúcar. Dissertação (Agronomia) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da Universidade Estadual de São Paulo, Botucatu. 2011.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Toxicological profile for cadmium. U.S. Department Of Health And Human Services **Public Health Service**. Atlanta, Geórgia. 512pp. 2008.

AKIBA, N.; GAUBEUR, I. Avaliação e aplicação de agrosíduo na retenção de cobre e manganês: Remediação de águas contaminadas. Paper. Universidade Federal do ABC, Santo André, SP. 2013.

AKSU, Z. Equilibrium and kinetic modeling of cadmium (II) biosorption by *C. vulgaris* in a batch system: effect of temperature. **Separation and Purification Technology**, v. 21, p. 285–294, 2001.

ALMEIDA, I. L. S. Avaliação da capacidade de adsorção da torta de moringa oleifera para BTEX em amostras aquosas. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

ALMEIDA, JR. As tortas das usinas de Açúcar. **Brasil Açucareiro**. Rio de Janeiro. 24 (2): 91 – 3, 1944.

ANJOS, J.A.S.A. Avaliação da eficiência de uma zona alagadiça (wetland) no controle de poluição por metais pesados: o caso da Phumbum em Santo Amaro da Purificação / BA. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, São Paulo, 2003.

ANWAR, J. et al. Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana. **Bioresource Technology** 101, 1752–1755. 2010.

AQUINO A. J. A. et al. The thermodynamic stability of hydrogen bonded and cation bridged complexes of humic acid models—A theoretical study. **Chemical Physics**, v. 349, p.69-76, 2008.

ARAMI, M. et al. Removal of dyes from colored textile wastewater by orange peel adsorbent: equilibrium and kinetic studies. **J. Colloid Interface Sci**, 288, 371-376. 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Fórum Nacional de Normatização NBR-10004. Resíduos Sólidos. 1987. Disponível em <www.aslaa.com.br>, acessado em 25 de outubro de 2013.

ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química. 7. ed. Rio de Janeiro, Peter. **Ed.Ltc**, 2004. v.3.

BARROS, F. M. et al. Elementos químicos potencialmente tóxicos em diferentes níveis de vazão no rio Turvo Sujo. **Amb. Água**, Taubaté, v.4, n.2, p.93-105, 2009.

BATISTA, A. P. S. et al. Biosorption of Cr(III) using natural and chemically treated tropical peats. **Journal of Hazardous Materials** 163, 517–523. 2009.

BOTERO, W. G. et al. Caracterização de lodo gerado em estações de tratamento de água: perspectivas de aplicação agrícola. **Quim. Nova**, Vol. 32, No. 8, 2018-2022, 2009

BOTERO, W. G. Substâncias húmicas: interações com nutrientes e contaminantes. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de Araraquara – IQAr, UNESP, 2010.

BOTERO, W. G. et al. Peat humic substances enriched with nutrients for agricultural applications: Competition between nutrients and non-essential metals present in tropical soils. **J. Haz. Mat.** v. 177, p. 307–311, 2010.

BOTERO, W. G. et al. Influence of the Extractant on the Complexing Capacity of Humic Substances from Peat for Macro and Micronutrients Using Continuous Flow: Agricultural Application and Environmental Impacts. **J. Braz. Chem. Soc.**, Vol. 24, No. 12, 2015-2020, 2013.

BOUJELBEN, N.; BOUZID, J.; ELOUEAR, Z. Adsorption of nickel and copper onto natural iron oxide-coated sand from aqueous solutions: Study in single and binary systems, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 163, 2009.

BUFFLE, J.; STAUB, C. Measurement of complexation properties of metal-ions in natural conditions by ultrafiltration - measurement of equilibrium-constants for complexation of zinc by synthetic and natural ligands. **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 2837-2842, 1984.

BURBA, P. Labile/inert metal species in aquatic humic substances: an ion exchange study. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 348, p. 301-311, 1994.

BURBA, P.; ROCHA, J.; KLOCKOW, D. Labile complexes of trace metals in aquatic humic substances: Investigations by means of an ion exchange-based flow procedure. **Fresenius J. Anal. Chem.**, v. 349, p. 800-807, 1994.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, J.; KLOCKOW, D. On-site characterization of humic-rich hydrocolloids and their metal loads by means of mobile size-fractionation and exchange techniques. **Fresenius J. Anal. Chem.** v.371, p.660-669, 2001.

BURBA, P.; VAN DEN BERGH, P. Transformations of metal species in ageing humic hydrocolloids studied by competitive ligand and metal exchange. **Anal. Bioanal. Chem.** V. 378, p.1637–1643, 2004.

BUSATO, J. G. et al. Humic substances isolated from residues of sugar cane industry as root growth promoter. **Sci. Agric.**, v.67, n.2, p.206-212, 2010.

CANTO, E. L. Minerais, minérios, metais: De onde vêm? Para onde vão?. **Moderna**; 2^a ed. p. 63 e 98, São Paulo 2004.

CARVALHO, V. M. da C. Caracterização e avaliação da interação entre espécies metálicas e substâncias húmicas de turfa: uma alternativa para remediação de solos e águas superficiais na região do agreste sergipano. Dissertação (Mestrado). UFS, São Cristóvão, 2011.

CERETTA, C. A. et al. Características químicas de solo sob aplicação de esterco líquido de suínos em pastagem natural. **Pesq. Agropec. Bras.**, 38:729-735, 2003.

CHAKRABORTY, S. et al. Adsorption study for the removal of basic dye: experimental and modeling. **Chemosphere**, 58, 1079-1086. 2005.

CHAUHAN, M. K. et al. Life cycle assessment of sugar industry: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 15, 3445 – 3453. 2011.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2003.

COSTA, S. S. L. Determinação e avaliação da composição mineral de rações de cães e gatos do estado de Sergipe. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão. 2013.

CUNHA, G. C. Avaliação da potencialidade da humina na adsorção/dessorção dos trihalometanos. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe – UFS. 2010.

DABROWSKI, A. et al. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*, v. 56, p. 91-106, 2004.

DAHBI, S.; AZZI, M.M. de LA G. Remoção de cromo hexavalente de efluentes por carvão de osso. **Fresen. J. Anal. Chem.** v.363, p.404–407, 1999.

DEMATTE, J. A. M. et al. Variações espectrais em solos submetidos à aplicação de torta de filtro. Ver. **Brás. Ciên. Solo**, v. 29, p. 317-326, 2005.

EINAX, J.; KUNZE, C. Complexation capacity of aquatic systems in dependence on different ligands and heavy metals-electroanalytical investigations and statistical evaluation. *J. Anal. Chem.*, V. 354, p. 895 – 899, 1996.

EPA. United States Environmental Protection Agency. Disponível em <http://www.epa.gov/safewater/mcl.html>. Acessado em novembro de 2013.

ESPINOZA-QUINONES, F.R. et al. Study of the bioaccumulation kinetic of lead by living aquatic macrophyte *Salvinia auriculata*. **Chemical Engineering Journal**, v. 150, p. 316–322, 2009.

ESTEVES, V. I.; DUARTE, A. C. Thermogravimetric properties of aquatic humic substances, **Marine Chemistry**, V. 63, n. 3-4, p. 225 – 233, 1999.

FERNANDE, R. Adsorvente alternativo para remoção de fenol em solução aquosa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2005.

FERREIRA, E. S.; ZOTARELLI, E. M. M.; SALVIATI, L. Efeitos da utilização da torta de filtro na produtividade da cana-de-açúcar. IV Seminário de tecnologia gronômica, Piracicaba, 1988. **Anais Copersucar**, Piracicaba, São Paulo, p. 321-331, 1986.

FIGUEREDO, B. R. **Minerais e ambiente**. ABRD: Campinas, p. 177 – 125, 2000.

FURUYA, E. G. et al. Fundamental analysis of the isotherm for adsorption of phenolic compounds on activated carbon. **Sep. Purif. Technol.**, 11, 69-79, 1997.

GABALDÓN, C.; MARZAL, P.; SECO, A. Cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and metal/carbon ratio. **J Chem Tech Biotechnol**, 66, 279-285. 1996.

GARG, V.K. et al. Basic dye (Methylene Blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian rosewood sawdust. **Dyes Pigments**, 63, 243–250, 2004.

GOMEZ-SALAZAR, S. et al. Analysis of cadmium adsorption on novel organoceramic adsorbents with a thiol functionality. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 42, p. 3403-3412, 2003.

GUINESI, L. S.; ESTEVES, A. A.; CAVALHEIRO, E. T. G. Adsorção de íons cobre(II) pela quitosana usando coluna em sistema sob fluxo hidrodinâmico. **Química Nova**, v. 30, p. 809-814, 2007.

HAWTHORNE-COSTA, E.T.; WINKLER, H.A.A., GómezPineda, E.A. Removal of cupric ions from aqueous solutions by contact with corn cobs. **Sep Sci Technol**, 30(12), 2593-2602, 1995.

HO, Y. S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. **Water Research**, v. 34, p. 735-742, 2000.

JORGE, R. A. B. Torta de filtro e turfa na mitigação de solo contaminado por metais pesados e boro e o uso do nabo forrageiro como fitoextratora. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Agroambientais) – Pós-Graduação – IAC, 2009.

JUNIOR, L. F. S. Estudos das frações obtidas no processo de extração alcalina de substâncias húmicas da turfa. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola de Engenharia da UFRGS. 2003.

KADIRVELU, K.; NAMASIVAYAM, C.; THAMARASELVE, K. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por adsorção em carvão ativado preparado a partir de um resíduo sólido agrícola. **Biores. Technol.** 63–65, 2001.

KARNITZ, O. Modificação química do bagaço de cana e celulose usando anidrido do EDTA. Uso desses metais na adsorção de metais pesados em solução aquosa. 2007. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós Graduação em recursos Hídricos-PROAGUA, UFOP, Ouro Preto, 2007.

KORNDORFER, G. H. Fósforo na cultura da cana-de-açúcar. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S.R.S. (Eds). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potássio e do Fósforo, p. 290-360. 2004.

KRISHNAN, K. A.; SREEJALEKSHMI, K. G.; BAIJU, R. S. Nickel(II) adsorption onto biomass based activated carbon obtained from sugarcane bagasse pith. **Bioresourcetechnology**, Vol. 102, 2011.

KUL, A. R.; KOYUNCUB, H.; Adsorption of Pb (II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, v. 179, p. 332–339, 2010.

LAUS, R. Adsorção de Cu(II), Cd(II) e Pb(II) em soluções individuais, binárias e ternárias pela quitosana modificada com epícloridrina/trifosfato. Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina Florianópolis, 2011.

LAUS, R. et al. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro(III) e manganês(II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Quím. Nova**. vol.29 n.1, São Paulo. 2006.

LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H. R. Differential thermal-analysis thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass, spectrometry studies on the formation of soil organic-matter., **Thermochim. Acta**, v. 200, n. 2, p. 151 – 158, 1992.

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 8^a ed. Florida: CRC Press; p. 171, 510, 514 e 655, 2005.

MALAVOLTA, E, Fertilizantes e seus impactos ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificação e fatos. **Petroquímica**. São Paulo, p.153. 1994.

MALIK, P. K. Use of activated carbons prepared from sawdust and ricehusk of adsorption of acid dyes: a case study of acid yellow 36. **Dyes Pigm.** 56, 239-249. 2003.

MARCHETTI, E. C. Uso do bagaço de cana-de-açúcar como adsorvente de contaminantes químicos. Trabalho de conclusão de curso (Tecnologia em Biocombustíveis), Faculdade de Tecnologia de Jaboticabal – Fatec, São Paulo, 2013.

MARIA, R. A. Análise da Substituição de Motobomba a Diesel por Motobomba Elétrica no Transporte de Vinhaça para Fertilização. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento – LACTEC. CURITIBA, 2011.

MARTÍ, F. B. et al. Química analítica cualitativa. 16^a ed. Madrid: **Paraninfo**; p. 428, 484 e 493, 1998.

McBRIDE, M.B. Environmental chemistry of soils. New York, **Oxford University Press**, 406p. 1994.

MCKAY, G. Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters. **Editora CRC Press**, Boca Raton, Florida, 1996.

MELO, L. C. A.; SILVA, C. A.; DIAS, B. O. Caracterização da matriz orgânica de resíduos de origens diversificadas. **R. Bras. Ciênc. Solo**, 32:101-110, 2008.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA <www.agricultura.gov.br> acessado em 23 de outubro de 2013.

MOHAN, D.; SINGH, K. P.; SINGH, V. K. Trivalente chromium removal from wastewater using low cost activated carbon derived from agricultural waste material activated carbon fabric cloth. **Journal of hazardous materials**, v. 135, p. 280-295, 2006.

MOREIRA, S. A. et al. Remoção de metais de solução aquosa usando bagaço de caju. **Química Nova**, Vol. 32, No. 7, 1717-1722, 2009.

MORERA, M.T. et al. Isotherms and sequential extraction procedures for evaluating sorption and distribution of heavy metals in soils. **Environmental Pollution**, v.113, p.135-144, 2001.

MOREIRA, D. A. et al. O. Adsorção dos íons Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+} em resíduo sólido urbano. Engenharia na agricultura, viçosa - mg, v.17 n.5, p. 346 – 352. 2009

NAGH, W. W. S.; HANAFIAH, M. A. K. M. Removal of heavy metal ions from waste water by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. **Bioresour. Technol**, 99, 3935–3948, 2008.

NAMASIVAYAM, C.; KAVITHA, D. Adsorption removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbono. **Journal of Hazardous Materials**, B98, p. 257 – 274, 2003.

NARDIN, R. R. Torta-de-filtro aplicada em argissolo e seus efeitos agronômicos em duas variedades de cana-de-açúcar colhidas em duas épocas. Dissertação (Mestrado) Instituto Agrônomo. Campinas. 2007.

DI NATALE, F. et al. A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. **Journal of Hazardous Materials** 169, 360–369. 2009.

NEUBECKER, T. A.; ALLEN, H. E. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. **Water Res.**, v. 17, p. 1-14, 1983.

NEVSKAIA, D. M. et al. Interaction aqueous solutions of phenol with comercial activated carbonos: na adsorption and kinetic study, **Carbon** 37, 1065 – 1074, 1999.

NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **Reactive & Functional Polymers**, v. 50, p.181-190, 2002.

NIFANT'EVA, T. J. et al. Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. **Talanta**, v. 48, n. 2, p. 257-267, 1999.

NUNES JÚNIOR, D. Torta de Filtro: de resíduo a produto nobre. **Idea News**, Ribeirão Preto, v. 8, n. 92, p. 22-30, 2008.

OLVEIRA, S.A. Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

OLIVEIRA, E. A. et al. Estudos de equilíbrio para a absorção de cromo e níquel em soluções aquosas usando farelo de arroz cru. **Process Biochem.** 40, 3485–3490, 2005.

OLIVEIRA, L. C. et al. The influence of seasonalness on the structural characteristics of aquatic humic substances extracted from Negro river (Amazon state) waters: interactions with Hg(II). **J. Braz. Chem. Soc.** V. 18, p. 860-868, 2007.

OLIVEIRA, L. C. et al. Thermal Decomposition Kinetics of Humic Substances Extracted from Mid-Rio Negro (Amazon Basin) Soil Samples, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 20, n. 6, p. 1135-1141, 2009.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} e Cd^{2+} , em solução. Tese (Doutorado). Instituto de pesquisa energética e nucleares. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

PATEL, K. P. et al. Removal of Cadmium and Zinc Ions From Aqueous Solution By Using Two Type of Husks. **APCBEE Procedia**, 141 – 144, Dubai, UAE. 2013

PAULINO, A. T. et al. Capacity of adsorption of Pb^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solutions by chitosan produced from silkworm chrysalides in different degrees of deacetylation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 147, p. 139-147, 2007.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. Tradução da 4ª ed. norte-americana. **Cengage Learning**, São Paulo. 2010.

PEÑA-MÉNDEZ, E.M.; HAVEL, J.; PATOČKA, J. Humic substance - Compounds of still unknown structure: Applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. **J. Appl. Biomed.** V.3, p.13-24. 2005.

PEREIRA, F.V. Remoção de zinco(II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de fibras vegetais modificados quimicamente. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental), PROAGUA, UFOP, Ouro Preto, 2008.

PEREZ-MARIIN, A.B. et al. **Journal of Hazardous Materials**. 139, 122 – 131. 2007.

PETRONI S, L.G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Química Nova**, 23(4). 2000.

RAMALHO, J. F. G. P.; AMARAL SOBRINHO, N. M. B. Metais pesados em solos cultivados com cana-de-açúcar pelo uso de resíduos agroindustriais. **Floresta e Ambiente**, V. 8, n.1, p.120 - 129, 2001.

RANDALL, J.M.; REUTER, F.W.; WAISS, A.C. Jr. Removal of cupric ions from solution with peanut skins. **J Appl Polym Sci**, 19, 1563-1571, 1975.

REN, Y.; ZHANG, M.; ZHAO, D. Synthesis and properties of magnetic Cu(II) ion imprinted composite adsorbent for selective removal of copper. **Desalination**. v. 228, p. 135-149, 2008.

ROCHA, J.C. In: Estudo sobre interações de íons metálicos com substâncias húmicas aquáticas. Tese (Livre Docência). UNESP. Araraquara, 1997.

ROCHA, G. N.; GONÇALVES, J. L. M.; MOURA, I. M. Mudanças da fertilidade do solo e crescimento de um povoamento de *Eucalyptus grandis* fertilizado com bio-sólido. **R. Bras. Ci. Solo**, 28:623-639, 2004.

ROCHA, J. C.; ROSA, A. H. Substâncias húmicas aquáticas: interações com espécies metálicas. São Paulo, **Editora UNESP**, 120p. 2003.

ROCHA, W. D. Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto, 2009.

ROMÃO, L. P. C. et al. Tangencial Flow Ultrafiltration: a versatile methodology for determination of complexation parameters in refractory organic matter from Brazilian water and soil samples, **Anal. Bioanal. Chem.**, v.375, p. 1097-1100, 2003.

ROMÃO, L. P. C. et al. Structure and properties of Brazilian peat: Analysis by spectroscopy and microscopy. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 4, p. 714-720, 2007.

ROMÃO, L. P. C. et al. Biosorption of Cr(III) using *in natura* and chemically-treated tropical peats. **J. Haz. Mat.**, v. 163, p. 517–523, 2009.

ROSA, A. H. et al. Estudo da labilidade de Cu (II), Cd(II), Mn(II) e Ni(II) em substâncias húmicas utilizando-se membranas celulósicas Organomodificadas. **Química Nova**, V. 30, n.1, p 59-65, 2007.

ROSA, A. H. Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio. Dissertação (mestrado). Universidade Estadual Paulista – UNESP. Araraquara / SP. 1998.

ROSA, A. H. et al. Multimethod study of the degree of humification of humic substances extracted from different tropical soil profiles in Brazil's Amazonian region. **Geoderma**, v. 127, p. 1-10, 2005.

ROSA, A.H.; ROCHA, J.C.; FURLAN, M. Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, V. 23, p. 472 – 476, 2000.

ROSSETTO, R.; DIAS, F. L. F. Nutrição e adubação da cana-de-açúcar: indagações e reflexões. **Informações Agronômicas**, Piracicaba, n. 110, p. 6-11, 2005.

SAIZ-JIMENEZ, C. Chapter 1: The Chemical Structure of Humic Substances: Recent Advances Humic Substances in Terrestrial Ecosystems. Ed by A. Piccolo. **Elsevier Science B.V.** 1996.

SALADO, G. A.; PRADO FILHO, L. G. DO. Contaminação de alimentos por metais pesados. 1987. Trabalho apresentado no Curso de Pós Graduação na disciplina de Química de Alimentos da Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. USP – Piracicaba, 1987.

SALVADOR, G. Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio. Relatório. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SANTOS, A. et al. Interaction between humic substances and metallic ions: a study of the selectivity of humic substances and their possible therapeutic application. **J Braz. Chem. Soc.**, V.18, n.4, p. 824 – 830, 2007.

SANTOS, D. H. Adubação fosfatada no plantio da cana-de-açúcar a partir da torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. Dissertação (Mestrado), Universidade do Oeste Paulista – UNOESTE, 2009.

SANTOS, D. H. et al. Produtividade de cana-de-açúcar sob adubação com torta de filtro enriquecida com fosfato solúvel. **Pesq. Agropec. Trop.**, Goiânia, v. 40, n. 4, p. 454-461, 2010.

SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. Fundamentos da Matéria Orgânica do Solo – **Eossistemas Tropicais e Subtropicais**. Porto Alegre, 1999.

SANTOS, J. DA R.; ABREU, N. R. de.; BALDANZA, R.F. O Impacto do Marketing Verde nas Indústrias Sucroalcooleiras de Alagoas. **Revista Econômica do Nordeste**, v.40, n.2, 2009.

SCHEIDL, K. A. et al. Adsorção de solução multimetal Ni, Cd e Zn por turfa: Efeito da concentração da solução, massa de turfa e pH. Paper. Campus Sorocaba – Engenharia Ambiental, 2013.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Journal of colloid and interface science**, v. 279, p. 307 – 313, 2004.

SHEPPARD, J. D. FORGERON, D. W. Differential thermogravimetry of peath fraction. **Fuel**, v. 66, n., p. 233-236, 1987.

SILVA, F. R. A. Avaliação de processos de adsorção de metais pesados: um estudo experimental com propostas de utilização de subprodutos. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

SOLIMAN, E. M.; AHMED, S. A.; FADL, A. A. Reactivity of sugar cane bagasse as a natural solid phase extractor for selective removal of Fe (III) and heavy-metal ions from natural water samples. **Arabian Journal of Chemistry**, 4,63–70, 2011.

SOUSA, F. W. Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE. 2007.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, vol.30 n.5 São Paulo. 2007.

TAN, K.H.; Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies. **Marcel Dekker**: New York, 2003.

TEIXEIRA, V. G.; COUTINHO, F. M. B.; GOMES, A. S. Resinas poliméricas para separação e pré-concentração de chumbo. **Química Nova**, v. 27, p. 754-762, 2004.

THURMAN, E.M. Organic Geochemistry of Natural Waters, Martinus Nijhoff/Dr. W. **Junk Publishers**, Dordrecht, 1985.

TOWN, R. M.; POWELL, H. K. J. Elimination of adsorption effects in gel permeation chromatography of humic substances. *Anal. Chim. Acta*, v. 256, p. 81-86, 1992.
ÚNICA – União da indústria da cana-de-açúcar, 2011 <www.unica.com.br> acessado em 20 julho 2013.

TSCHÖPEL, P. et al. Zur Ursache und Vermeidung systematischer fehler bei elementbestimmungen in wäßrigen lösungen im ng/mL – **und pg/mL**. v. 302, p. 1-14, 1980.

TSENG,R; WU.C.F; JUANG.S.R, Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons, **Carbon** 41, 487-495, 2003.

VAN den BERGH, J.; JAKUBOWSKI, B.; BURBA, P. Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance-metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. **Talanta**, v. 55, p. 587-593, 2001.

VASCONCELOS, H. L. et al. Chitosan modified with Reactive Blue 2 dye on adsorption equilibrium of Cu(II) and Ni(II) ions. **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 1052-1060, 2007.

VASQUES, A.R. Caracterização e aplicação de adsorvente para remoção de corantes de efluentes têxteis em batelada e colunas de leito fixo. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, SC, Brasil. 2008.

VIANA, A. B.; GAUBEUR, I. Avaliação e aplicação de coco verde e cana de açúcar na retenção de níquel e zinco. Paper, Universidade Federal do ABC, Santos André. Disponível em < http://ic.ufabc.edu.br/II_SIC_UFABC/resumos/paper_5_43.pdf> acessado em janeiro de 2013.

VIJAYARAGHAVAN, K e JOSHI U. M. Application of Ulva sp. Biomass for Single and Binary Biosorption of Chromium(III) and Manganese(II) Ions: Equilibrium Modeling. **Environmental Progress & Sustainable Energy** (Vol.33, No.1) DOI 10.1002/ ep014. 2014.

VISA, M.; BOGATU, C.; DUTA, A.; Simultaneous adsorption of dyes and heavy metals from multicomponent solutions using fly ash. **Applied Surface Science**. 256, 5486–5491. 2010.

WOWK, G. I. T. Avaliação da contaminação do solo por chumbo proveniente da reciclagem de sucatas de baterias em área de várzea no município de Paula Freitas (PR): Chumbo e Vulnerabilidade dos solos brasileiros à poluição por metais pesados. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003. Disponível em: <<http://dspace.c3sl.ufpr.br>> Acesso em: 20 jan. 2013.

YANTASEE, W. et al. Selective removal of copper(II) from aqueous solutions using fine-grained activated carbon functionalized with amine. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 43, p. 2759-2764, 2004.

ZACCONE, C. et al. Variability in As, Ca, Cr, K, Sr and Ti concentrations among humic acids isolated from peat using NaOH, Na₄P₂O₇ and NaOH⁺ NaP₂O₇ Solutions. **Journal of Hazardous Materials**. V. 1678, p. 167, 987, 2009.

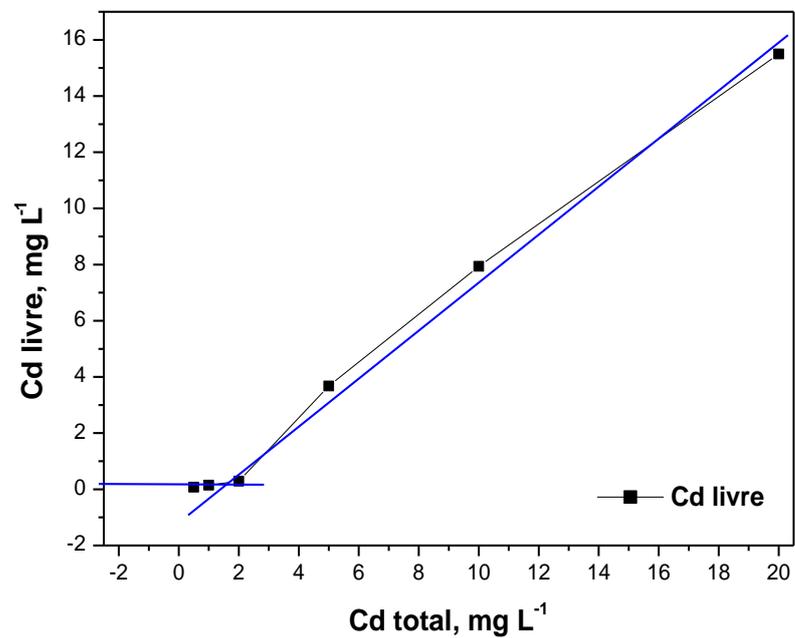
ZHANG, Y.J. et al. Complexing of metal ions by humic substances. In: GAFFNEY, J.S.; MARLEY, N.A.; CLARK, S.B. (Eds.). Humic and fulvic acids. Isolation, structure and environmental role. **ACS -Symposium series** 651, Washington, 1996, p. 194-206.

ZHI-RONG, L. et al. Development of a first-order kinetics-based model for the adsorption of nickel onto peat. **Mining Science and Technology**, vol. 19, 2009.

Anexo A

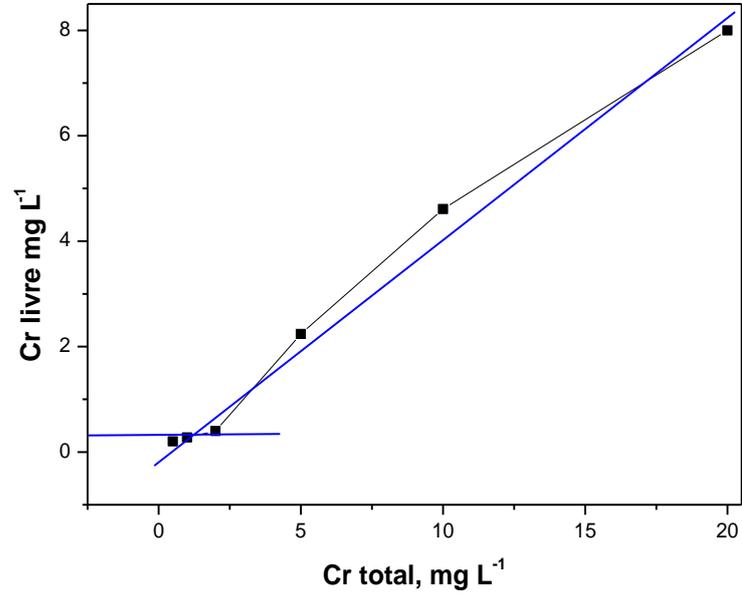
As Figuras 22 à 26 apresentam a capacidade complexante, da concentração da espécie metálica livre (mg L^{-1}) versus a concentração da espécie metálica total adicionada (mg L^{-1}) nas SHTF/AL.

Figura 22: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cd(II).



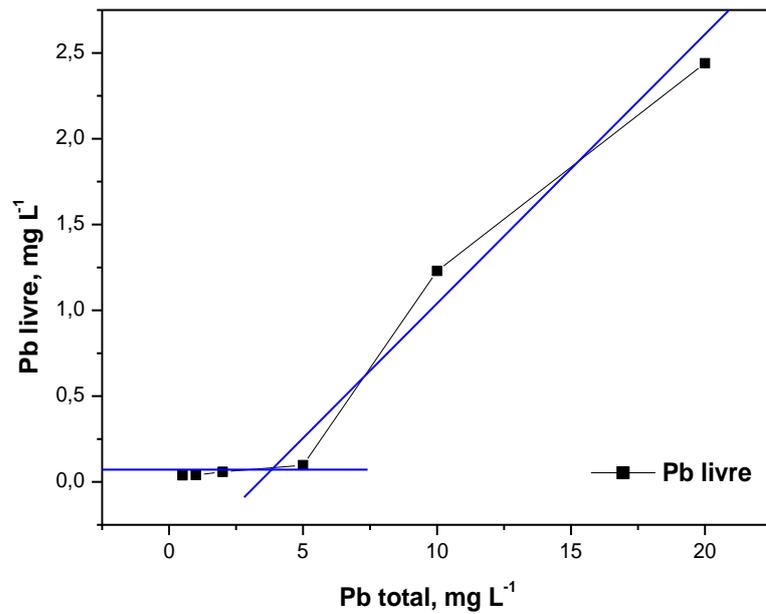
Fonte: Autor

Figura 23: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cr(III).



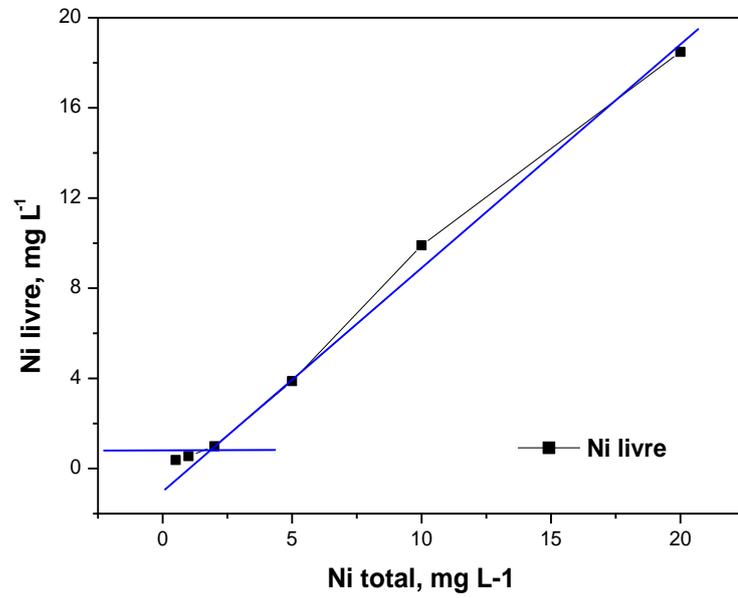
Fonte: Autor

Figura 24: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Pb(II).



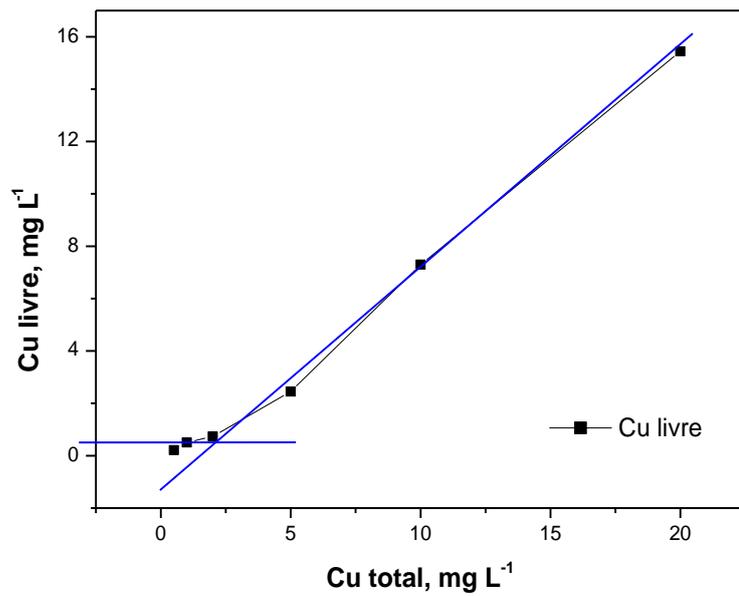
Fonte: Autor

Figura 25: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Ni(II).



Fonte: Autor

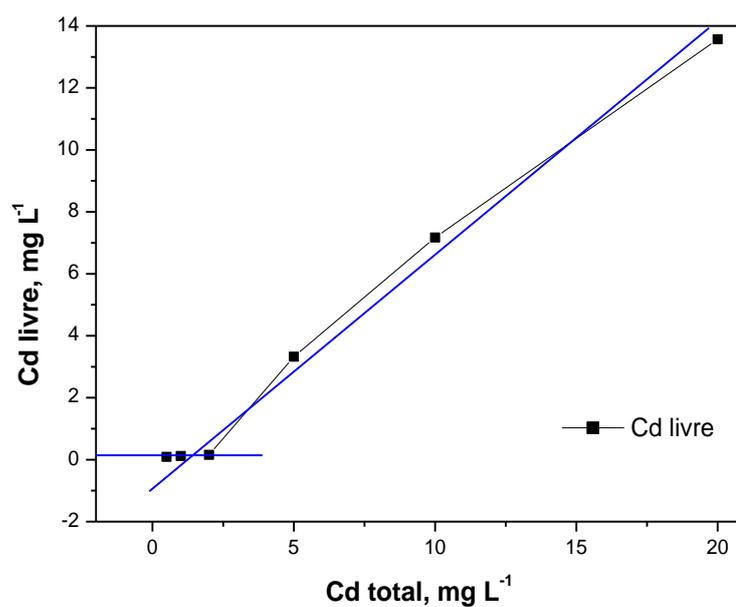
Figura 26: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de Alagoas por Cu(II).



Fonte: Autor

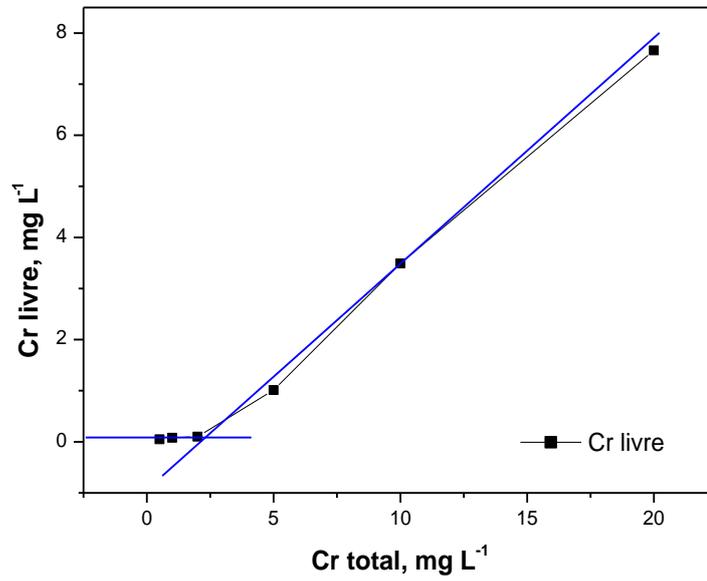
As Figuras 27 à 31 apresentam a capacidade complexante, da concentração da espécie metálica livre (mg L^{-1}) *versus* a concentração da espécie metálica total adicionada (mg L^{-1}) nas SHTF/SP.

Figura 27: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cd(II).



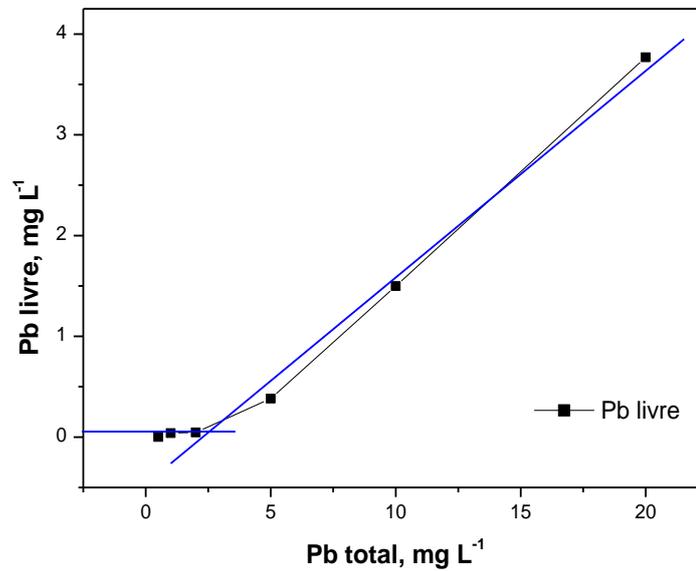
Fonte: Autor

Figura 28: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cr(III).



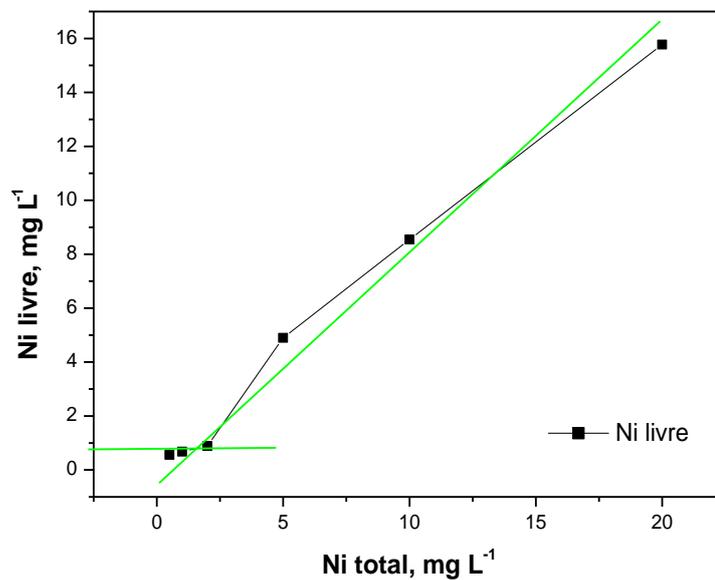
Fonte: Autor

Figura 29: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Pb(II).



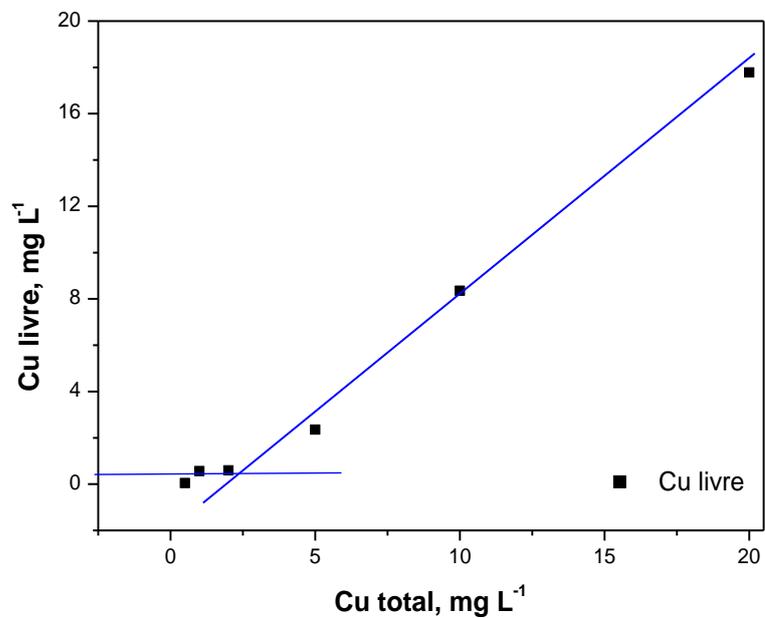
Fonte: Autor

Figura 30: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Ni(II).



Fonte: Autor

Figura 31: Curva para determinação da capacidade complexante de substâncias húmicas de São Paulo por Cu(II).



Fonte: Autor