



UNICAMP

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA



1150054480



IQ

T/UNICAMP M428u 1

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Utilização do vermicomposto como material
adsorvente no tratamento de resíduos de laboratório**

Aluno: Geraldo Domingues Matos

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Fevereiro de 2003

UNIDADE	ICQ
Nº CHAMADA	T/UNICAMP
	M428u
V	EX
TOMBO BC/	54480
PROC.	124103
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
DATA	29/06/03
Nº CPD	

eigid 296165

CM00186336-1

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

M428u

Matos, Geraldo Domingues

Utilização do vermicomposto como material adsorvente no tratamento de resíduo de laboratório / Geraldo Domingues Matos. -- Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Marco Aurélio Zezzi Arruda.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Vermicomposto. 2. Metais. 3. Tratamento de efluentes. I. Arruda, Marco Aurélio Zezzi.
II. Universidade Estadual de Campinas.
III. Título.

Dedico esta Dissertação de Mestrado à minha namorada, Célia; aos meus pais, Aparecida e Arnaldo; e à minha irmã, Cláudia, pela paciência e incentivo.

Ao meu tio, Félix, pelo estímulo.

Agradecimentos

- Primeiramente a Deus, pela vida e pelas oportunidades concedidas, principalmente pela realização deste trabalho;
- Ao Prof. Marco Aurélio Zezzi Arruda, pela amizade, paciência e pela oportunidade concedida;
- À FAPESP, CNPq e FAEP pelo apoio financeiro;
- A todo o grupo do Laboratório e ao grupo GEPAM, Adriana, André, Araceli, César, Clésia, Edénir, Fabíola, Flávia, Joselito, Leonardo, Luciana, Madson e Marcel;
- Aos funcionários do Instituto de Química pela colaboração e atenção;
- A todos aqueles que participaram direta ou indiretamente na execução e conclusão deste trabalho.

Utilização de vermicomposto como material adsorvente para o tratamento de resíduos de laboratório

Aluno: Geraldo Domingues Matos

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

RESUMO

Neste trabalho foi proposto o uso de vermicomposto como material adsorvente para remover Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) a partir de efluentes de laboratórios. Os experimentos foram conduzidos em coluna de vidro acoplada a uma bomba peristáltica. Foram estudados parâmetros como, pH de adsorção, massa de vermicomposto, vazão na coluna, distribuição e tamanho de partícula de vermicomposto a partir de solução mista. Foi encontrada uma faixa ótima de pH que variou de 2,5 a 5,0, onde a adsorção de metais não foi afetada significativamente. A vazão e o tamanho de partícula considerado ótimo foi de 5 ml/min e $\leq 150 \mu\text{m}$, respectivamente. A capacidade máxima de adsorção pelo vermicomposto foi determinada a partir de soluções individuais. Os valores encontrados foram de 33,0, 32,6, 92,9 e 28,4 mg/g para Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), respectivamente. Após a otimização dos parâmetros, amostras de efluentes do laboratório foram submetidas ao tratamento com vermicomposto. Diante dos resultados obtidos foi possível verificar o grande potencial deste material no tratamento de efluente, principalmente devido a sua alta capacidade de adsorção, baixo preço e abundância. Estudos nutricionais e fitotoxicológicos do vermicomposto saturado também foram realizados.

Palavras chave: Vermicomposto; metais; Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II); tratamento de efluentes.

Use of vermicompost as adsorbent material for laboratory effluents treatment

Author: Geraldo Domingues Matos

Advisor: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi Arruda

Abstract

In this work, the use of vermicompost as an adsorbent to remove Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions from laboratory effluents was proposed. Experiments were carried out in a glass column coupled to a peristaltic pump. Parameters such as adsorption pH, vermicompost mass, flow rate and particle size ranges for a multi-component solution were studied. An optimum pH range from 2.5 to 5.0 was found, where the metal adsorption was only slightly affected. The optimum flow rate and particle size were 5 ml/min and $\leq 150 \mu\text{m}$, respectively. The maximum adsorption capacity for vermicompost was determined from single solutions. The values obtained were 33.0, 32.6, 92.9 and 28.4 mg/g for Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II), respectively. After optimization, laboratory effluent samples were submitted to treatment with vermicompost. With the results obtained, it was possible to note the potentialities of this material in effluent treatment, especially due to its high adsorption capacity, low price and easy acquisition. Studies focusing on nutritional/ phytotoxicological aspects of vermicompost saturated with metal were made.

Keywords: Vermicompost; metals; Cd(II), Cu(II), Pb(II) and Zn(II) ions; effluent treatment.

Cidade Universitária Zeferino Vaz s/n
Barão Geraldo – Campinas – SP
Cx. Postal: 6154 – CEP 13083-970
(19) 37883020
gerald@iqm.unicamp.br

Geraldo Domingues Matos

1. DADOS PESSOAIS

Brasileiro, 31 anos, Solteiro.

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO

- 2000 – 2003 Mestrado em Química Analítica.
Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
- 1996 – 1999 Bacharelado em Química.
Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

3. FORMAÇÃO COMPLEMENTAR/CURSOS

- 2002 Participação em Disciplina de Pós-Graduação “QP-413 Preparo de Amostras”, ministrando um curso prático. (carga horária: 8h)
Universidade Estadual de Campinas, São Paulo.
- 2002 Workshop sobre cuidados, tratamento e destino de resíduos químicos de laboratórios. (Carga horária: 16h)
Universidade Estadual Paulista, Jaboticabal, São Paulo, Brasil.
- 2001 Preparo de Amostras. (Carga horária: 7h)
Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.
- 2001 Tópicos Avançados em Espectrometria de Absorção Atômica.
- 1999 Aditivos em Alimentos. (Carga horária: 10h)
Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, Brasil.

4. INFORMÁTICA

Word, Excel, Chem Win, Power Point, Internet.

5. IDIOMAS

Inglês: Boa Leitura, Conversação e escrita (Nível Intermediário)

Espanhol: Boa Leitura (Técnico-Científico)

6. PRODUÇÃO TÉCNICA

6.1. Patente

MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z.; PEREIRA, M.G.

Patente: Privilégio e Inovação. Nº PI0201464-5, "Utilização de vermicomposto como material adsorvente de metais para o tratamento de efluentes". 28 de fev. de 2002 (Depósito).

6.1.2. Demais tipos de produção técnica

1 MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z. "Monitoring Cd, Cu, Pb and Zn from Laboratory Effluent by FAAS: Use of Vermicompost as a Natural Adsorbent Material". 2002.

Evento: Seventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry; Inst. promotora/financiadora: Universidade Federal de Santa Catarina.

2 MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z. "Utilização de Vermicomposto como material adsorvente para remoção de Cd, Pb, Cu e Zn em efluentes de laboratório". 2001.

Evento: Encontro Nacional de Química Analítica; Inst. promotora/financiadora: UNICAMP.

6.1.3. Produção Bibliográfica

1 MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z. "Vermicompost as natural adsorbent for removing metal ions from laboratory effluents". Process Biochem. 2003.

2 PEREIRA-FILHO, E.R.; MATOS, G.D.; ARRUDA, M.A.Z.; POPPI, R.J." "Análise exploratória em química analítica com emprego de quimiometria: PCA e PCA de imagens". Analytica. 2003.

ÍNDICE GERAL

	Página
RESUMO	vi
Abstract	vii
FIGURAS	xii
TABELAS	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Poluição das águas	7
3.2 Tratamentos de efluentes	10
3.3 Vermicomposto	16
3.4 Substâncias Húmicas	18
3.5 Espécies químicas potencialmente tóxicas	20
4. PARTE EXPERIMENTAL	22
4.1 Equipamentos / Acessórios	23
4.2 Material adsorvente	24
4.3 Reagentes e Soluções	24
4.4 Densidade do vermicomposto	25
4.5 Estudos de adsorção	25
4.6 Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto	27

4.7 Capacidade máxima de adsorção pelo vermicomposto	27
4.8 Amostra – efluente do laboratório	28
4.9 Estudos nutricionais e fitotoxicológicos com vermicomposto saturado	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	31
5.1 Testes preliminares	32
5.2 Densidade do vermicomposto	32
5.3 Influência do pH na adsorção de metais pelo vermicomposto	33
5.4 Influência da vazão na adsorção de metais	36
5.5 Efeito do tamanho de partícula	38
5.6 Remoção completa dos metais contidos na solução sintética pelo vermicomposto	41
5.7 Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto	42
5.8 Capacidade máxima de adsorção do vermicomposto .	44
5.9 Amostra – efluente do laboratório	48
5.10 Estudos nutricionais e fitotoxicológicos com vermicomposto saturado	53
6. CONCLUSÃO	63
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1: Esquema utilizado para o tratamento de resíduos.	25
Figura 2: Influência do pH na remoção de metais a partir de uma solução sintética mista (massa de vermicomposto: 3 g, vazão: 5 ml/min, tamanho de partícula: $\leq 150 \mu\text{m}$, concentração inicial: 500 mg/l para cada metal, volume: 75 ml).	34
Figura 3: Influência da vazão na adsorção de metais a partir de solução sintética mista (pH 3,5). As outras condições foram àquelas já descritas na Figura 2.	37
Figura 4: Adsorção dos metais em função do tamanho de partícula a partir de solução sintética mista. Os valores citados no eixo x referem-se a tamanhos de partícula menores ou iguais àqueles mencionados. As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.	40
Figura 5: Adsorção dos metais em função da massa de vermicomposto a partir de solução sintética mista (500 mg/l para cada metal). As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.	41
Figura 6: Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto.	43

Figura 7: Quantidade de metal adsorvido em função da quantidade de massa adicionada a partir de soluções individuais. (concentração inicial: Cd(II) e Cu(II) 300 mg/l; Pb(II) 500 mg/l; Zn(II) 200 mg/l). As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.	44
Figura 8: Linearização de cada uma das curvas presentes na Figura 7 utilizando a Equação (1), onde q_x é capacidade máxima de adsorção para cada metal. A curva (a) corresponde a Cd(II), (b) Cu(II), (c) Pb(II) e (d) Zn(II).	46
Figura 9: Girassol cultivado em solo (T1) após 53 dias.	54
Figura 10: Girassol cultivado em solo acrescido de vermicomposto (T2) após 53 dias.	55
Figura 11: Girassol cultivado em solo acrescido de vermicomposto saturado (T3) após 53 dias.	55
Figura 12: Sistema radicular do girassol nos diferentes tratamentos. (a) T1, (b) T2 e (c) T3.	56
Figura 13: Gráfico de Scores: separação dos três tipos de tratamento.	57
Figura 14: Gráficos do <i>Loadings</i> : variáveis envolvidas na separação dos grupos.	58

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1: Tipos básicos de adsorventes utilizados em indústrias.	14
Tabela 2: Estudos recentes publicados em remoção de metais por materiais adsorventes alternativos.	15
Tabela 3: Parâmetros empregados para otimizações das condições para tratamento de efluente.	26
Tabela 4: Distribuição do tamanho de partícula no vermicomposto.	39
Tabela 5: Comparação entre a capacidade de adsorção (mg/g) de diversos materiais.	47
Tabela 6: Concentrações dos metais presentes no efluente a ser tratado.	49
Tabela 7: Condições instrumentais do ICP OES para a determinação de Al, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Pb e Zn no efluente do FAAS antes e após o tratamento.	50
Tabela 8: Concentrações dos metais (mg/l) após tratamento com vermicomposto (n = 3), bem como os valores de pH final do efluente. O pH de adsorção foi $3,5 \pm 0,3$	51
Tabela 9: Desenvolvimento das plantas após 53 dias de cultivo. O desvio padrão refere-se a n = 10.	59

Tabela 10: Concentrações dos metais ($\mu\text{g/g}$) em cada parte da planta nos diferentes tratamentos. Estas determinações foram realizadas em triplicatas.	60
Tabela 11: Concentração de metais ($\mu\text{g/g}$) encontrados no solo para cada tratamento e valores de alerta estabelecidos pela CETESB.	62

1. INTRODUÇÃO

O processo acelerado de industrialização, aliado à expansão demográfica, tem acarretado um aumento considerável na geração de resíduos, principalmente no que se refere aos de origem industrial. O trato inadequado dos resíduos industriais contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais, notadamente nos grandes centros urbanos. Como evidência deste fato, destaca-se o destino final dos resíduos industriais que constitui tarefa potencialmente poluidora do meio ambiente: ar, solo e principalmente águas superficiais e do subsolo. Além das indústrias, outras fontes de contaminação são a atividade agrícola e o esgoto sanitário.

São lançados nos corpos d'água os mais diferentes tipos de compostos, os quais são resultantes de processamento da matéria prima, da utilização de catalisadores, ou do tipo de processo industrial adotado. Muitas indústrias como galvanoplastia, metalúrgica, curtume, mineração, entre outras, produzem uma grande quantidade de efluente contendo metais. Estes exercem papel preponderante na contaminação do ecossistema terrestre e do ambiente aquático natural. Esta contaminação depende da especiação e da concentração de metal. Se transportados para o ecossistema podem ser facilmente adsorvidos pelos organismos aquáticos e, conseqüentemente, entrar diretamente na cadeia alimentar humana. Os metais podem afetar o funcionamento dos rins, fígado, sistema reprodutivo, cérebro e sistema nervoso central. Dentre os metais perigosos, destacam-se o Cd e o Pb devido a sua alta toxicidade [1].

Dentre os processos utilizados no tratamento de efluentes para remoção de metais pode-se citar: precipitação química, troca iônica,

adsorção em carbono ativado, biosorção, processo de separação através de membrana e extração com solvente [2-12].

As substâncias húmicas presente no vermicomposto, que são produzidas por minhocas (*Eisenia foetida*, *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris*), apresentam alto poder de adsorver metais em solução. Assim os metais, ao interagirem com moléculas húmicas, são retidos por sítios ativos de adsorção. Estas substâncias são ricas em 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 [13,14].

Comparado com outros materiais, o vermicomposto possui quantidades reduzidas de sais solúveis, elevada capacidade de troca iônica e um conteúdo mais elevado de ácidos húmicos [15].

2. OBJETIVOS

O trabalho teve como principal objetivo empregar o vermicomposto como material adsorvente na remoção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) a partir de resíduos de laboratório. Inicialmente, foram estudados alguns parâmetros visando as melhores condições para o tratamento, tais como: pH de adsorção, vazão na coluna, tamanho de partícula e massa de vermicomposto. Além disso, foi estudada também a capacidade máxima de adsorção pelo vermicomposto para cada metal, através de isothermas de Langmuir. Como o objetivo foi o tratamento de efluente, algumas normas para descarte deverão ser obedecidas. Diante disso, os padrões de emissão de efluentes seguidos foram àqueles estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 20/1986 (Conselho Nacional de Meio Ambiente) e pelo EPA (Environmental Protection Agency). Outro objetivo foi avaliar o potencial fitotóxico do resíduo de tratamento (vermicomposto saturado), frente a uma cultura de girassol, para estudo do destino final do material saturado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poluição das Águas

Dentre os recursos naturais da biosfera, a água é um dos mais importantes para os organismos vivos, pois ela é um dos principais responsáveis pela vida no planeta. Vista do espaço, a Terra parece o Planeta Água, pois esta cobre 70% da superfície terrestre, formando os oceanos, rios, lagos etc. No entanto, somente uma pequena parte dessa água está à disposição da vida na Terra. Com a contaminação desta água, a Terra corre o risco de não mais dispor de água limpa [16].

A água não é encontrada pura na natureza, pois nela estão dissolvidos gases, sais e íons. Dentro dessa complexa mistura, há uma coleção variada de vida vegetal e animal, desde o *fitoplâncton* e o *zooplâncton* até ao maior mamífero do planeta. Dentro dessa gama de variadas formas de vida, há organismos que dependem dela inclusive para completar seu ciclo de vida (como ocorre com os insetos). Enfim, a água é componente vital no sistema de sustentação da vida na Terra e por isso deve ser preservada, mas nem sempre isso acontece. A sua poluição impede a sobrevivência daqueles seres, causando também graves conseqüências aos seres humanos.

A poluição da água é considerada como qualquer alteração em suas características físicas, químicas e biológicas, com prejuízo à sua utilização normal, podendo atingir o homem de forma direta, pois ela é usada por este para ser bebida e, principalmente, para sua alimentação e dos animais domésticos. Além disso, abastece cidades, sendo também utilizada nas indústrias e na irrigação de plantações. Por isso, a água deve ter aspecto limpo e estar isenta de microorganismos patogênicos (como aqueles causadores de

verminoses, cólera, esquistossomose, febre tifóide, hepatite, leptospirose, poliomielite etc.), o que é conseguido por meio do seu tratamento, desde a retirada dos rios até a chegada nas residências urbanas ou rurais. Portanto, para a água se manter nessas condições, deve-se evitar sua contaminação por resíduos, sejam eles agrícolas (de natureza química ou orgânica), esgotos ou resíduos industriais.

Sobre a contaminação agrícola tem-se o resíduo do uso de agrotóxicos e do uso de adubos. Tem sido comum, nas últimas décadas, o uso intensivo de inseticidas, herbicidas e fungicidas para proteger as plantações e ataques de pragas que ameaçam as colheitas e os lucros dos produtos rurais. Muitas vezes, sem orientação técnica, os agrotóxicos são indevidamente lançados sobre as plantações e os solos que, levados pela chuva, acabam atingindo, rios, lagos e alcançam finalmente os mares. Mesmo em baixas concentrações, tais substâncias podem ser perigosas, principalmente aquelas de difícil degradação que são responsáveis pela contaminação cumulativa, como os produtos organoclorados. O acúmulo de elementos químicos nas células de um organismo vivo é chamado de bioacumulação. Este processo pode atingir cadeias alimentares inteiras a partir de pequenas concentrações tóxicas [17].

Para aumentar a produtividade agrícola, tornou-se habitual o emprego de fertilizantes químicos inorgânicos ricos, principalmente em nitrogênio e fósforo. As chuvas se constituem no principal veículo desses nutrientes, principalmente os nitrogenados e os fosfatados que levados dos campos de cultivo para os corpos d'água, contribuem para a proliferação de microorganismos autótrofos, grandes consumidores de oxigênio dissolvido na água, em prejuízo das demais

espécies que habitam esses ambientes aquáticos. Além disso, águas com alto teor de nitrato podem causar problemas de saúde humana, como a diminuição da capacidade do sangue de transportar oxigênio, pela formação de uma substância denominada metamoglobina, ao invés da hemoglobina, que não possui afinidade com a molécula de oxigênio.

O processo de industrialização tem sido historicamente um importante fator de degradação ambiental. O despejo de efluentes industriais nos corpos d'água, sem o devido tratamento, tem provocado sérios problemas sanitários e ambientais.

Um dos principais poluentes orgânicos são os compostos fenólicos, provenientes de indústrias químicas e farmacêuticas e dos esgotos hospitalares que, mesmo em baixas concentrações, alteram a potabilidade da água e o sabor dos peixes. Os principais compostos inorgânicos que ameaçam a integridade dos recursos hídricos são basicamente os metais, provenientes de indústrias químicas e farmacêuticas, de usinas siderúrgicas, indústrias de fertilizantes, além das atividades de mineração [18].

Vários metais são essenciais à vida como sódio, cálcio, potássio, manganês, ferro, cobre e zinco. Porém, mesmo sendo essenciais, a ingestão excessiva desses metais pode ter efeitos tóxicos. Alguns desses metais exercem papel importante sobre o metabolismo normal dos organismos e a presença deles ou de seus compostos podem trazer desde ligeiras perturbações até sintomas definidos e graves intoxicações, porém, essa ação é dependente de sua concentração no meio ambiente, de sua toxicidade e da suscetibilidade de cada indivíduo.

3.2 Tratamento de efluentes

O lançamento indevido de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, provenientes de diferentes fontes, ocasiona modificações nas características do solo, da água e do ar, podendo poluir ou contaminar o meio ambiente. A poluição ocorre quando esses resíduos modificam o aspecto estético, a composição ou a forma do meio físico, enquanto o meio ambiente é considerado contaminado quando há uma ameaça mínima à saúde de homens, plantas e animais. A atividade industrial costuma ser responsabilizada pela contaminação ambiental. Dentre as fontes mais comuns de contaminação, além das atividades industriais, pode-se citar a atividade agrícola e o esgoto sanitário [19].

No tratamento de efluentes são utilizados vários processos, dentre eles pode-se citar: processos físico-químicos (separação de fases, transferência de fases, separação molecular); processos biológicos, que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente, transformando compostos orgânicos tóxicos em CO_2 e H_2O ; processos enzimáticos, onde as enzimas ligninolíticas (lignina peroxidase e manganês peroxidase) são capazes de degradar um grande número de substâncias tóxicas e persistentes, entre outros [19].

Se o resíduo for essencialmente orgânico e biodegradável, podem ser usados no tratamento métodos biológicos. Os métodos de tratamento biológico são bastante empregados, principalmente em lagoas aeradas, para o tratamento de efluentes de indústrias papeleras. São processos baratos, porém requerem um tempo longo para que o efluente atinja os padrões exigidos. Existem basicamente dois tipos de processos biológicos: aeróbios e anaeróbios. O processo

aeróbio envolve o contato entre a matéria orgânica do efluente e o crescimento biológico de microorganismos na presença de oxigênio livre, enquanto que no anaeróbio a decomposição da matéria orgânica e inorgânica é feita na ausência de oxigênio molecular.

Nos processos aeróbicos são utilizados lodos ativados, filtro biológico e lagoa de estabilização. Nos processos biológicos através de lodos ativados, o esgoto é estabilizado biologicamente em um tanque de aeração, onde o oxigênio requerido pelos microorganismos será fornecido por meio de equipamentos de aeração mecânica ou ar difuso. A massa biológica resultante é separada do líquido em um decantador. Uma parte dos sólidos biologicamente sedimentados é continuamente recirculada e a massa remanescente deve ser disposta, de forma a não causar impacto ao meio ambiente. Nesses processos as bactérias são os mais importantes microorganismos responsáveis pela decomposição da matéria orgânica existente no efluente. Além das bactérias, as atividades metabólicas de outros microorganismos são também importantes no sistema de lodos ativados, como, por exemplo, protozoários que consomem flocos biológicos de partículas que não sedimentaram. Caso neste lodo, após o tratamento, contenha outras espécies, então, este deverá ser submetido a um outro tratamento para a remoção destas.

Os filtros biológicos consistem de um leito filtrante altamente permeável onde os microorganismos são fixados, e através do qual o despejo líquido é percolado. O material orgânico presente no despejo é degradado por uma população de microorganismos afixada no meio filtrante. Esta população consiste essencialmente de protistas (bactérias aeróbicas, anaeróbicas e facultativas, fungos, algas e

protozoários), além de animais superiores como vermes, insetos, larvas e lesmas.

Nas lagoas aeradas é utilizada aeração mecanizada para fornecer oxigênio às bactérias. Nas lagoas fotossintéticas aeróbicas o oxigênio é fornecido pela aeração natural e pela ação fotossintética das algas. O oxigênio liberado pelas algas é utilizado pelas bactérias no processo de degradação aeróbica dos poluentes existentes no efluente [20].

Se o resíduo contiver material inorgânico dissolvido, pode ser mais adequado um tratamento químico ou físico ou de troca iônica [17].

O tratamento físico-químico utiliza métodos de precipitação, incineração, processos oxidativos avançados (ozonólise, fotocatalise, reações de oxidação com H_2O_2 / UV ou o emprego do reagente de Fenton). Dentre estes métodos, o mais comum é a precipitação. Porém, este promove somente uma mudança de fases dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental. Após a precipitação, utiliza-se a incineração, que constitui um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes. No entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser muito cara, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente, tipicamente dioxinas e furanos [19,21-23].

Os processos oxidativos avançados são baseados na formação de radicais hidroxila (agente altamente oxidante), podendo ser divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos (presença ou não de fase sólida), onde estes radicais são formados com ou sem

irradiação de luz ultravioleta. Estes radicais podem ser gerados por meio do reagente de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$), da fotólise do H_2O_2 com luz ultravioleta, ozonólise (O_3 / UV , $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ e $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) e fotocatalise. Devido à sua alta reatividade, os radicais hidroxila podem reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. No entanto, a sua eficiência pode ser reduzida pela presença de altas concentrações de carbonato e bicarbonato, os quais são sequestradores de radicais hidroxila [24].

A utilização de processos que envolvem troca iônica [2-5], adsorção em carbono ativado [25] e processo de separação através de membrana [11] podem resultar em tratamentos com custos relativamente altos, especialmente quando estão presentes no efluente baixas concentrações de metais. Além disso, as resinas de troca-iônica nem sempre são seletivas o bastante para uma remoção eficiente dos metais. O processo de separação através de membrana possui uso limitado devido à complexidade do processo e a baixa eficiência na remoção de metais, além do custo elevado.

Uma outra técnica que está sendo bastante utilizada na remoção de metais é a biosorção. Nesta técnica são utilizados materiais biológicos como algas, fungos e bactérias, que representam materiais alternativos de baixo custo. Estas biomassas podem ser usadas vivas ou mortas na remoção de metais, porém há uma certa dificuldade para manter a biomassa viável durante a adsorção, pois esta requer uma fonte contínua de nutrientes e uma certa cautela em relação à toxicidade do metal para o microorganismo. Quando se utiliza biomassa morta estes problemas são evitados. No entanto, esta também apresenta problemas, como dificuldade para separação da

biomassa após a adsorção, perda de massa após regeneração e por apresentar tamanho de partículas muito pequenos, isto reflete em certa dificuldade para seu uso em sistemas com colunas [7].

Os processos de adsorção (tratamento físico) têm sido aplicados na indústria química para a purificação de água. A adsorção faz com que os constituintes dissolvidos se acumulem na superfície de um ou mais adsorventes, diminuindo a sua concentração na fase líquida. A regeneração do adsorvente contaminado é realizada por meio da dessorção. Os adsorventes mais comumente usados são carvão ativado, óxido de alumínio ativado e resinas. Os vários tipos de adsorventes utilizados em indústrias são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Tipos básicos de adsorventes utilizados em indústrias [26].

Adsorventes de carbono	Adsorventes minerais	Outros adsorventes
Carbono ativado	Sílica gel	Polímeros sintéticos
Fibra de carbono ativado	Alumina ativada	
Peneira molecular de carbono	Óxidos de metais	
Fulerenos	Hidróxidos de metais	
Heterofulerenos	Zeólitas	
Nanomateriais carbonáceos	Argilo-minerais	

As resinas de troca iônica, por exemplo, são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável ou em águas de caldeira e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas.

Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais é economicamente inviável. Desse modo, várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de se empregar adsorventes naturais na remoção de íons metálicos de soluções aquosas, como por exemplo, resíduo de maçã [27]. A Tabela 2 mostra resumidamente estudos publicados recentemente que utilizam materiais naturais alternativos no tratamento de águas e efluentes industriais.

Tabela 2: Estudos recentes publicados em remoção de metais por materiais adsorventes alternativos.

Materiais	Metais	Referências
Bactérias	Cr, Cu, Zn	[28-30]
Algas	Cr, Cu e Ni	[31]
zeolitas	Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	[32]
Turfa	Cu	[33]

Materiais de origem biológica, como os biosorventes, possuem a capacidade de adsorver e/ou absorver íons metálicos dissolvidos. Entre estes materiais estão os microorganismos (bactérias, microalgas e fungos) e vegetais macroscópicos (algas, gramíneas, plantas aquáticas) [28-31]. Partes ou tecidos específicos de vegetais (casca, bagaço, semente) também apresentam a capacidade de acumular metais [34,27,35]. Materiais de origem mineral (zeolitas, bentonitas, etc.) possuem a capacidade de remover íons metálicos do meio aquoso podendo ser utilizados no tratamento de efluentes [32,36].

Os adsorventes naturais apresentam excelente capacidade de adsorção, baixo custo e alta disponibilidade. Dentro deste contexto, propôs-se a utilização de um outro material natural, o vermicomposto, que apresenta características favoráveis à remoção de metais.

3.3 Vermicomposto

A transformação da matéria orgânica, resultante da ação combinada de minhocas e da microflora que vive em seu trato digestivo, é definida como vermicompostagem. A vermicompostagem resulta da degradação biológica da matéria orgânica obtida quando minhocas do tipo *Eisenia foetida* (vermelha da Califórnia), *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris* são submetidas a uma dieta à base de solo, matéria orgânica (como esterco bovino), areia e silte.

Durante a vermicompostagem, as minhocas ingerem e digerem os resíduos orgânicos dejetando excrementos, constituído de terra e matéria orgânica, que recebem o nome de coprólitos. Os coprólitos contêm nutrientes de plantas em altas concentrações devido ao metabolismo da minhoca. O material excretado encontra-se em estado de humificação, sendo de fácil assimilação pelas raízes das plantas. Os coprólitos neutralizam os solos originais, sejam eles ácidos ou alcalinos. Estes são pobres em argilas, porém ricos em matéria orgânica, nitratos, fósforo, potássio, cálcio e magnésio e apresentam elevada capacidade de troca catiônica e umidade [37]. O vermicomposto é o produto final (estabilizado) da vermicompostagem. A produção de húmus é acelerada devido à digestão da celulose e à semi-decomposição provocada pelas minhocas.

As minhocas comem diariamente o equivalente ao seu próprio peso. De todo material ingerido pelas minhocas, cerca de 60% são transformados em vermicomposto. Deste modo, há um grande rendimento na produção de vermicomposto. Este material é formado em um período de 3 – 6 meses. Este período pode ser considerado muito curto quando comparado aos milhares de anos para a formação de turfa [37].

A fração orgânica do vermicomposto contribui para mais de 50% do peso total, incluindo componentes quimicamente definidos, como alcanos, ácidos graxos, polissacarídeos, e ácidos húmicos, que representam 4 a 17% do peso total [13].

Entre as fontes de matéria orgânica aplicável na agricultura, o uso do húmus ou vermicomposto produzido pelas minhocas têm sido visto como uma alternativa de grande sustentabilidade, pois é um material rico em nutrientes utilizáveis pelas plantas, podendo ser ainda usado como corretivo e condicionador das propriedades físicas, químicas e biológicas do solo.

Atuando como fertilizante natural, o vermicomposto neutraliza o pH do solo e eleva a concentração de nutrientes, aumentando a resistência das plantas contra doenças. Em decorrência, diminui a necessidade da adubação química e do uso de agrotóxicos [38].

As vantagens de adubação com vermicomposto são as seguintes:

- Aumenta o teor de matéria orgânica no solo;
- Melhora a estrutura do solo;
- Aumenta a infiltração das águas da chuva e diminui a enxurrada;

- Aumenta a capacidade e retenção de água e sua disponibilidade para as plantas;
- Fornece elementos essenciais como nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre e alguns micronutrientes;
- Aumenta a atividade microbiana do solo, pelo aumento da sua população (flora e fauna);
- Em determinadas plantas, elimina ou diminui doenças do solo por meio da ativação de microorganismos benéficos.

Comparado a outros materiais, o vermicomposto possui quantidades reduzidas de sais solúveis, elevada capacidade de troca iônica, e um conteúdo mais elevado de substâncias húmicas. Além disso, contém substâncias biologicamente ativas como reguladores de crescimento de plantas [39,14].

3.4 Substâncias húmicas

Dentre os constituintes da matéria orgânica do solo, as substâncias húmicas representam a parte mais importante devido a várias características. Uma delas é ajudar na germinação de sementes, pois devido a sua coloração escura, aumentam a temperatura do solo. Possuem alta capacidade de retenção de água, o que evita o escoamento e protege o solo contra a erosão. Estas substâncias apresentam alto poder de complexação com metais devido aos grupos funcionais presentes em sua estrutura. Assim, os metais, ao interagirem com as moléculas húmicas, são retidos por sítios ativos de adsorção [1].

Estas apresentam um esqueleto carbônico com um elevado grau de aromaticidade. Uma grande fração desta massa molecular está sob a forma de grupos funcionais, muitos deles ricos em oxigênio, tais como ácido carboxílico e hidroxilas fenólicas e alcoólicas, que são os sítios de adsorção do vermicomposto. Estes grupos funcionais concedem às substâncias húmicas grande capacidade para interagir com a biosfera.

No ambiente terrestre, as substâncias húmicas podem ser encontradas em solo, sedimento e, principalmente, em vermicomposto. As substâncias húmicas são classificadas em três frações em relação à solubilidade ácido-base: ácido húmico, que refere-se à fração solúvel em solução básica; ácido fúlvico, que corresponde à fração solúvel em solução ácida e básica; e humina, correspondente à fração não solúvel em solução ácida ou básica. Estas frações diferem em peso molecular e na quantidade de grupos funcionais presentes [14, 40].

Além da adsorção de espécies químicas por meio do oxigênio dos grupos funcionais, pode ocorrer também a adsorção por meio do nitrogênio e do enxofre presentes na estrutura das substâncias húmicas. Porém, esta pode ser menos provável, pois estes elementos representam uma pequena porcentagem na composição elementar das substâncias húmicas. A composição elementar das substâncias húmicas possui, em média: 45 a 55% de carbono, 30 a 45% de oxigênio, 3 a 6% de hidrogênio, 1 a 5% de nitrogênio e até 1% de enxofre [41].

3.5 Espécies químicas potencialmente tóxicas

Vários metais são essenciais à vida, tais como, sódio, cálcio, potássio, ferro, cobre e zinco, e outros, como cádmio, chumbo e mercúrio não possuem papel necessariamente essencial para a vida. Porém, a ingestão excessiva destes pode ser tóxica. O impacto causado pelas altas concentrações de metais no meio ambiente têm causado efeitos nocivos à saúde humana, à fauna e à flora. Isto é evidenciado pelas concentrações desses elementos encontrados em rios, solos, sedimentos, lagos, material compostado de origem diversa, atmosfera e estuários [42]

Os metais, quando presente em concentrações excessivas, representam grande risco à população e ao meio ambiente. Estes exercem papel preponderante na contaminação do ecossistema terrestre e do ambiente aquático natural. Se transportados para o ecossistema podem ser facilmente adsorvidos pelos organismos aquáticos e, conseqüentemente, entrar diretamente na cadeia alimentar humana. Os metais podem afetar o funcionamento dos rins, fígado, sistema reprodutivo, cérebro e sistema nervoso central. Dentre os metais perigosos, destacam-se o Cd e o Pb devido a sua alta toxicidade [1].

O cádmio é tóxico para humanos, animais e plantas, mesmo quando em baixas concentrações. No ambiente, o cádmio é perigoso porque muitas plantas e animais absorvem eficazmente, concentrando-o em seus tecidos. É um elemento de efeito acumulativo extremamente perigoso, pois quase não é excretado após a sua ingestão, podendo produzir efeitos mutagênicos e teratogênicos, mesmo em baixas concentrações. Este se concentra principalmente

nos rins, pâncreas, fígado e nas glândulas tireóides, além de provocar perda de olfato, redução na produção de glóbulos vermelhos e remoção de cálcio dos ossos. Já o chumbo deposita-se nos ossos, musculatura, nervos e rins, provocando estados de agitação, epilepsia, tremores, perda da capacidade intelectual e anemias [43].

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos / Acessórios

- Espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 300, equipado com corretor de deutério.
- Espectrômetro de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS), marca Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 600, equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman e auto-amostrador Perkin-Elmer, modelo AS 800.
- Espectrômetro de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP OES), modelo Optima 3000 DV (Perkin Elmer, Überlingen, Alemanha).
- Lâmpadas de cátodo oco (Cu e Zn) e lâmpada de descarga sem eletrodo (Cd e Pb) foram empregadas como fonte de radiação primária para quantificação dos metais.
- Colunas de vidro de 3,4 cm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento, com capacidade para 225 ml de amostra.
- Forno de microondas, marca QCI, modelo QWave 3000, com potência nominal de 1200 W, equipado com sensor de pressão e temperatura e um magnetron operando na frequência de 2450 MHz.
- Balança analítica, marca Mettler, modelo AE 200.
- Potenciômetro marca Digimed, modelo DM20.
- Bomba peristáltica marca Ismatec, modelo IPC.
- Peneiras de granulometria variando entre 38 e 2000 μm .

4.2 Material adsorvente

O vermicomposto (marca Xaxins, Campinas) proposto como material adsorvente para remoção de metais, foi adquirido em loja de produto agrícola. O material, depois de homogeneizado e seco à temperatura ambiente, foi peneirado em peneiras com diâmetros de partículas ≤ 150 , ≤ 355 e ≤ 600 μm e, em seguida, dispostos em frascos de polietileno.

4.3 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes químicos de grau analítico (MERCK, Darmstadt, Alemanha) e água destilada/deionizada foi utilizada em todos os experimentos. Soluções padrão de trabalho utilizadas no FAAS foram preparadas por meio de diluições sucessivas (diárias) de soluções estoque (1000 mg/l) com solução de HNO_3 2% (v/v). Já as soluções padrão utilizadas no ETAAS foram diluídas com HNO_3 0,2% (v/v).

Solução mista contendo Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) foram preparadas a partir dos sais: $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em concentrações da ordem de 500 mg/l para cada metal, e o volume desejado completado com água deionizada.

Para estudos da capacidade máxima de adsorção para cada metal foram preparadas soluções individuais a partir dos mesmos sais citados anteriormente. Entretanto, a concentração das espécies químicas em cada solução foi de 300 mg/l para Cd(II) e Cu(II), 500 mg/l para Pb(II) e 200 mg/l para Zn(II).

O pH das soluções foi ajustado a partir de soluções de NaOH e HNO_3 , ambas 0,5 mol/l.

4.4 Densidade do vermicomposto

A densidade do vermicomposto (tamanho de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$) foi determinada utilizando um picnômetro. Pesou-se o picnômetro vazio em balança analítica. Este foi completado com água e a tampa ajustada até preencher totalmente o capilar, e então, pesou-se novamente. O picnômetro foi esvaziado e adicionado 1,5 g de vermicomposto e, em seguida, completou-se o volume com água e pesou-se.

4.5 Estudos de adsorção

Todos os experimentos foram conduzidos em colunas de vidro de 3,4 cm de diâmetro interno e 25 cm de comprimento, utilizando lã de vidro para bloquear a passagem do material adsorvente durante o tratamento. A esta coluna, foi acoplada uma bomba peristáltica, com o objetivo de controlar e manter constante a velocidade de tratamento do efluente. Este esquema está representado na Figura 1.

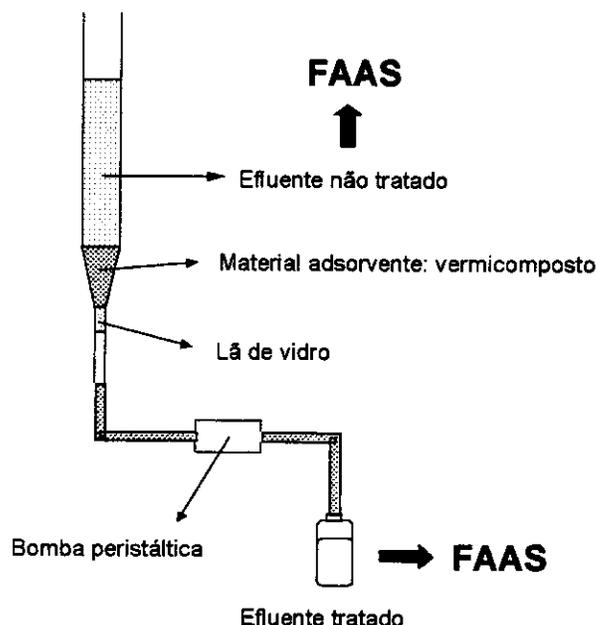


Figura 1: Esquema utilizado para o tratamento de resíduos.

Os estudos de adsorção para as espécies já mencionadas, em ambas as soluções (mista e individuais), foram conduzidos percolando-as através da coluna contendo o vermicomposto. Para cada solução percolada foi utilizado novo vermicomposto. Após o tratamento, os eluatos foram coletados em frascos de polietileno e analisados por FAAS para determinação das concentrações dos metais de interesse. Os metais foram quantificados antes e após o tratamento com vermicomposto.

A solução mista foi usada para otimização das condições para o tratamento do resíduo, como: pH de adsorção, vazão da coluna, massa de vermicomposto e tamanho de partícula de vermicomposto. Em todos os estudos de otimização foram utilizados 75 ml da solução mista, cujas variações para cada um dos parâmetros estão relacionados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros empregados para otimizações das condições para tratamento de efluente.

Parâmetros	Influência de pH	Influência da vazão	Influência do tamanho de partícula	Influência da massa de vermicomposto
Massa (g)	3	3	3	3, 5, 7 e 10
Vazão (ml/min)	5	2, 3, 5 e 7	5	5
pH	0,9 – 5,6	3,5	3,5	3,5
Tamanho de partícula (μm)	150	150	150, 355 e 600	150

Para verificar a distribuição de partículas no vermicomposto, foram pesadas 100 g de vermicomposto comercial (partículas ≤ 2000 μm) seco à temperatura ambiente e, em seguida, peneiradas em diversas peneiras. Os diâmetros das peneiras variaram de 38 a 2000 μm . Estes experimentos foram realizados em triplicatas.

4.6 Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto

Em uma mesma massa de vermicomposto (3,0 g) foram adicionadas 24 alíquotas de 25 ml de uma solução mista em concentração na ordem de 150 mg/l para cada metal. A vazão, o pH e o tamanho de partícula utilizado foi de 5 ml/min, 3,5 e ≤ 150 μm , respectivamente. Após as adições, foram determinadas as concentrações de cada metal em cada uma destas alíquotas.

4.7 Capacidade máxima de adsorção pelo vermicomposto

Soluções individuais foram utilizadas para determinar a capacidade máxima de adsorção do vermicomposto para cada metal. A massa de vermicomposto, tamanho de partícula, pH de adsorção e vazão na coluna foram de 3 g, 150 μm , 3,5 e 5 ml/min, respectivamente. Neste estudo, diversas alíquotas de uma mesma solução (individual) foram adicionadas à coluna contendo o vermicomposto, até obtenção de uma massa constante do metal adsorvido. As concentrações de cada uma das soluções foram de 300 mg/l para Cd(II) e Cu(II), 500 mg/l para Pb(II) e 200 mg/l para Zn(II).

4.8 Amostra - efluente do laboratório

Primeiramente o pH do efluente a ser tratado foi ajustado para 3,5, utilizando uma solução de NaOH 10 mol/l, pois o pH inicial deste efluente apresentava valor abaixo de 1. Em seguida, os metais de interesse foram quantificados por FAAS. Após a quantificação dos metais (25, 13, 12 e 28 mg/l de Cd, Cu, Pb e Zn, respectivamente), este efluente foi submetido ao tratamento com vermicomposto. Um volume de 100 ml desta amostra foi tratado empregando 1,0, 2,0, 2,5, 3,0 ou 4,0 g de vermicomposto, nas condições otimizadas. A partir deste estudo foi possível estimar qual a massa de material adsorvente necessária para tratar todo efluente gerado. Após o tratamento, foi medido o pH de cada eluato e as concentrações dos metais determinadas por FAAS.

4.9 Estudos nutricionais e fitotoxicológicos com vermicomposto saturado

Para a avaliação dos aspectos nutricionais e fitotoxicológicos foi escolhida uma cultura de girassol. Esta cultura foi submetida a três diferentes tipos de tratamentos:

- *Tratamento 1 (T1)*: 10 amostras testemunhos cultivadas somente com solo (terra vegetal).
- *Tratamento 2 (T2)*: 10 amostras cultivadas com solo + vermicomposto comercial, 20% (m/m).
- *Tratamento 3 (T3)*: 10 amostras cultivadas com solo + vermicomposto saturado, utilizando a mesma proporção do tratamento anterior.

Os plantios dos girassóis foram realizados em vasos plásticos com capacidade de, aproximadamente, 800 g de solo.

Durante o cultivo foram avaliadas as diferentes fases de crescimento da planta, tais como: altura, diâmetro do caule, comprimento e largura das folhas. As concentrações dos mesmos metais estudados no tratamento de efluentes foram determinados em diferentes fases da planta (raiz, caule e folha). Estas quantificações foram feitas por ETAAS. Para a determinação das concentrações dos metais (Cd, Cu, Pb e Zn) presentes nas raízes, caules e folhas foram realizadas decomposições das amostras em forno de microondas com vaso fechado. Para a decomposição foram utilizados 200 mg de amostra, 5 ml de HNO₃ concentrado e 0,5 ml de H₂O₂ 65%. O programa utilizado na decomposição constou de 4 etapas: 1ª etapa com potência de 400 W durante 5 min.; 2ª etapa potência de 790 W durante 1 min.; 3ª etapa com potência de 320 W durante 4 min.; e uma 4ª etapa de potência zero em 3 min. [44]. Após a decomposição, as amostras foram filtradas e coletadas em balões volumétricos de 10 ml, cujo volume foi completado com HNO₃ 0,2% (v/v).

Foram também realizadas análises nos solos (T1, T2 e T3) utilizados no plantio do girassol. As decomposições destas amostras foram feitas em microondas utilizando 250 mg de amostra, 10 ml de água régia e 5 ml de HF. Para esta decomposição foram utilizadas as seguintes etapas: 1ª etapa com potência de 250 W durante 3 min.; 2ª etapa com potência de 500 W durante 5 min.; 3ª etapa com potência de 600 W durante 5 min.; 4ª etapa com potência de 700 W durante 20 min.; e uma 5ª etapa com potência de 80 W durante 2 min. [45]. As amostras foram filtradas e coletadas em balões de 25 ml, onde seu

volume foi completado com HNO_3 2%. A quantificação dos íons metálicos foi feita por FAAS.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes preliminares

Antes da otimização dos parâmetros foram realizados testes preliminares para verificar quais concentrações de metais deveriam estar presentes na solução mista, bem como, testes relacionados à vazão na coluna. Com a vazão controlada apenas pelas torneiras de Teflon® acopladas à coluna de vidro, havia o problema relacionado a uma vazão muito lenta e não constante durante o processo de tratamento. Devido a estes problemas inicialmente encontrados, a utilização de bomba peristáltica tornou-se necessária para controlar e manter constante a vazão durante o tratamento.

5.2 Densidade do vermicomposto

Inicialmente foi calculado o volume do picnômetro utilizando a relação: $d=m/v$, onde d é a densidade do líquido ou sólido (g/ml), m é a massa do líquido ou sólido (g) e v é o volume (ml). Com o valor da densidade da água a 25 °C (0,997044 g/ml), calculou-se o volume do picnômetro, que foi de 27,7377 ml [46].

Para calcular a densidade do vermicomposto é necessário determinar o volume ocupado pela água e pelo vermicomposto no picnômetro. Estes valores foram de 27,1020 e 0,6357 ml, respectivamente. Com o valor do volume e da massa de vermicomposto (1,5081 g), calculou-se a densidade do mesmo, que foi de 2,3723 g/ml.

5.3 Influência do pH na adsorção de metais pelo vermicomposto

O pH de adsorção é um dos mais importantes parâmetros que influencia na capacidade de adsorção de um material. Jordão *et al.* [47] estudaram a influência do pH de adsorção para Cd(II), Cu(II) e Pb(II) em ácidos húmicos de latossolo. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que o ácido húmico (substâncias húmicas) apresenta boa capacidade de adsorção na faixa de pH de 3,5 a 11,5. Nesta faixa, Cu(II) e Pb(II) foram mais retidos em relação ao Cd(II) e Zn(II). Estudos referentes à adsorção de Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) em vermicomposto foram realizados por Lamim *et al.* [42], a partir de soluções individuais destes metais, e utilizando um sistema de batelada para o processo de adsorção. O pH máximo de adsorção encontrado pelos pesquisadores foi de 7,5, 9,0, 5,5 e 6,0, respectivamente.

O estudo da influência do pH na adsorção pelo vermicomposto foi feito por meio da determinação da porcentagem de metal retido na coluna em função do pH (Figura 2). Os experimentos foram realizados utilizando 75 ml de uma solução mista, em concentrações da ordem de 500 mg/l para cada metal. A faixa de pH de adsorção estudada variou de 0,9 a 5,6. Não foi estudada uma faixa de pH mais ampla, devido ao fato de que acima de pH 6,0 começa a ocorrer formação de precipitado na solução sintética mista. Para valores inferiores a pH 0,9, o vermicomposto começa a ser degradado devido a alta acidez da solução; fato este observado pelo desprendimento de bolhas do vermicomposto durante o processo de adsorção.

Os resultados, apresentados na Figura 2, mostram claramente que a capacidade de adsorção do material foi afetada pelo pH inicial

da solução, principalmente em $\text{pH} < 2,5$. Este decréscimo na capacidade de adsorção pode estar relacionado com uma possível competição entre os cátions metálicos e os íons H^+ pelos mesmos sítios de adsorção do vermicomposto, onde os íons H^+ (presentes em maior concentração) são preferencialmente adsorvidos. Além disso, os íons metálicos podem produzir cargas positivas nos grupos funcionais presente no vermicomposto, dificultando desta forma a adsorção dos metais por meio da repulsão eletrostática, já que os metais em solução se encontram na forma de cátions bivalentes. A diminuição da adsorção com o aumento da concentração dos íons H^+ , indica que o processo de adsorção ocorre via troca iônica [48]. Brown *et al.* [49] relataram a remoção de metais por turfa (material muito semelhante ao vermicomposto), e segundo os autores, além da troca iônica, outros processos podem estar envolvidos como complexação e adsorção.

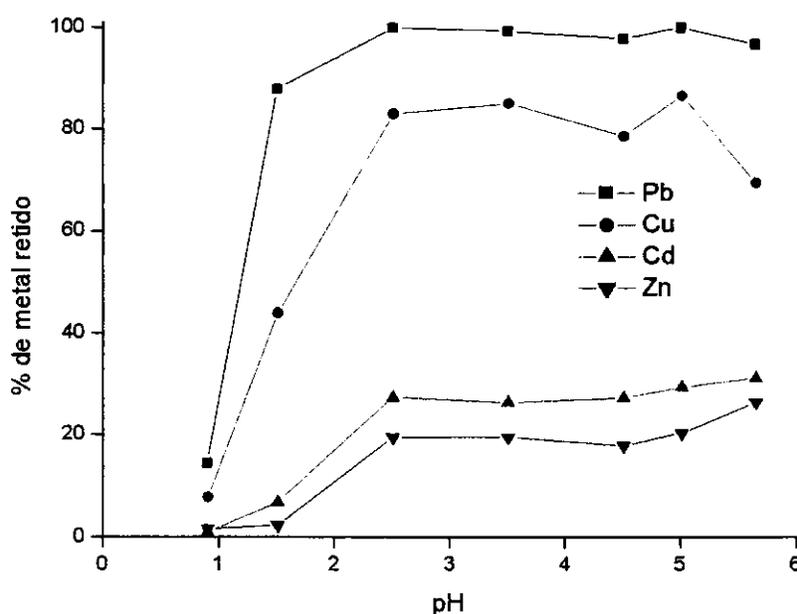


Figura 2: Influência do pH na remoção de metais a partir de uma solução sintética mista (massa de vermicomposto: 3 g, vazão: 5 ml/min, tamanho de partícula: $\leq 150 \mu\text{m}$, concentração inicial: 500 mg/l para cada metal, volume: 75 ml).

A capacidade de adsorção dos metais aumentou com o pH, e praticamente atingiu um patamar a partir de pH 2,5. A exceção a esta observação foi em relação ao Cu(II), onde ocorreu uma redução de aproximadamente 20% quando o pH variou de 5,0 para 5,6. Ainda neste último intervalo, foram observadas pequenas variações na adsorção de Pb(II) e Cd(II) (decréscimo de 3% e acréscimo de 6%, respectivamente), enquanto que um acréscimo de 29% foi observado para o Zn(II). Na faixa de pH de 2,5 a 5,0, pode-se verificar que a adsorção dos metais não é tão dependente do pH, ou seja, observa-se pouca alteração nas porcentagens de adsorção pela variação de pH. Ainda dentro desta faixa, a porcentagem de adsorção para o Pb(II) foi mantida acima de 98%, Cu(II) acima de 79%, Cd(II) acima de 27% e Zn(II) acima de 18%. Dentre os metais estudados, o Cu(II) foi o metal que sofreu a maior variação na porcentagem de adsorção em relação ao pH de adsorção. A adsorção diminuiu em cerca de 20 %, comparada entre o maior e o menor valor de adsorção (maior em pH 5,0 e menor em pH 5,6), considerando valores de pH acima de 2,5.

Para valores de $\text{pH} \geq 1,5$, a adsorção de Cd(II) e Zn(II) foram mais prejudicadas em relação ao Cu(II) e Pb(II). Isto ocorre devido à competição entre os íons metálicos pelos mesmos sítios de adsorção do material. Este é um aspecto importante que deve ser considerado: a afinidade do vermicomposto pelos metais a partir de uma solução mista. Esta afinidade segue a ordem: $\text{Pb(II)} > \text{Cu(II)} > \text{Cd(II)} > \text{Zn(II)}$. Ordem similar de eletronegatividade são encontradas para estes metais. Isto é um forte indício de que a ordem de adsorção foi regida pela eletronegatividade dos metais. Os metais mais eletronegativos serão preferencialmente adsorvidos, e se os sítios de adsorção do

material ainda não estiverem saturados, os metais menos eletronegativos serão adsorvidos logo em seguida. Os valores de eletronegatividade são 2,33, 1,90, 1,69 e 1,65 eV para Pb(II), Cu(II), Cd(II) e Zn(II), respectivamente [50].

Esta ordem se refere à adsorção obtida a partir de uma solução mista. No entanto, a ordem de capacidade de adsorção para cada um dos metais é diferente quando estudados a partir de soluções individuais, cujos resultados serão discutidos na seção 5.8.

A faixa de pH ótimo, comum aos metais estudados, variou de 2,5 a 5,0. Entretanto, o pH utilizado nos próximos experimentos foi de 3,5. Esta escolha está relacionada com o efluente a ser posteriormente tratado. O objetivo é trabalhar com um valor de pH do efluente o mais alto possível, para que ao final do tratamento o pH de efluente tratado já esteja entre os valores mínimos e máximos para emissão de efluentes permitidos pelo CONAMA e EPA [51,52]. Com isso, o maior valor de pH adotado no tratamento foi de 3,5, pois este efluente começa a formar precipitado em valores acima de pH 4,5.

5.4 Influência da vazão na adsorção de metais

Lamim *et al.* [42] estudaram o efeito do tempo sobre a adsorção destes mesmos metais, a partir de soluções individuais, utilizando sistema em batelada. A adsorção máxima para Cd(II) e Cu(II) foi obtida após 16 horas de agitação, para Zn(II) após 20 horas, e para o Pb(II) a adsorção foi instantânea. No entanto, o objetivo do presente estudo foi o de verificar a eficiência do vermicomposto na adsorção de metais a partir de efluente laboratorial, e não encontrar o tempo necessário para que se atinja um valor máximo de adsorção. Esta

eficiência foi comprovada por meio dos dados obtidos nesta Dissertação.

Para este estudo foram testadas vazões na coluna variando de 2 a 7 ml/min, controlada por uma bomba peristáltica, utilizando 75 ml de uma solução mista (500 mg/l para cada metal). Os resultados deste estudo são mostrados na Figura 3.

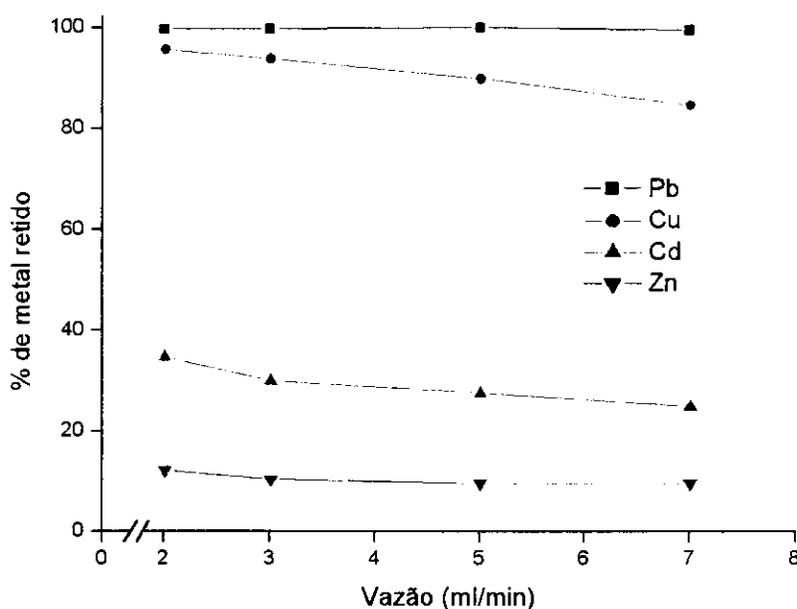


Figura 3: Influência da vazão na adsorção de metais a partir de solução sintética mista (pH 3,5). As outras condições foram àquelas já descritas na Figura 2.

A remoção de Cu(II), Zn(II) e Cd(II) sofreram decréscimo de 11, 20 e 27%, respectivamente, quando a vazão variou de 2 para 7 ml/min. Já para o Pb esta variação foi insignificante (< 0,5%), demonstrando a grande afinidade do vermicomposto pelo metal. Quando uma variação de 2 a 5 ml/min foi avaliada, verificou-se que o decréscimo sofrido pelo Cu(II) e Cd(II) (5 e 20%, respectivamente) foram menores em relação ao intervalo considerado anteriormente.

Porém, praticamente nenhuma variação foi observada para Pb(II) e Zn(II), quando a vazão passou de 5 para 7 ml/min.

A vazão na qual foi obtida as melhores adsorções foi com vazão de 2 ml/min. Porém, esta não foi escolhida para o tratamento de efluente, pois o volume a ser tratado em função do tempo é pequeno. Diante disso, a vazão escolhida para posteriores experimentos e para o tratamento de efluente foi de 5 ml/min, visto que as porcentagens de adsorção não variaram significativamente, como pode ser verificado na Figura 3. Para valores acima deste, corre-se o risco do material adsorvente ser aspirado juntamente com a solução através da coluna devido a forte pressão exercida quando esta vazão é alta. Utilizando uma vazão de 5 ml/min é possível tratar 300 ml/h em cada coluna.

5.5 Efeito do tamanho de partícula

A escolha do tamanho de partícula para os testes de adsorção foi realizada em função da quantidade de material que pode ser adquirida a partir do vermicomposto "limpo" (tamanho de partícula ≤ 2 mm). Para verificar esta distribuição, o vermicomposto comercial foi primeiramente peneirado em peneira de nylon de 2 mm de diâmetro para eliminar raízes, pedras, etc. Em seguida, 100 g do material foram peneiradas, sendo que as distribuições dos tamanhos de partícula obtidas foram aproximadamente 23, 55 e 75% (m/m) para tamanhos de partícula ≤ 150 , ≤ 355 e ≤ 600 μm , respectivamente. Estas porcentagens referem-se a valores cumulativos. Os valores de cada faixa de tamanho de partícula são apresentadas na Tabela 4. Estes valores correspondem a média de 3 réplicas.

Tabela 4: Distribuição do tamanho de partícula no vermicomposto.

Faixa de tamanho de partícula (μm)	Distribuição do tamanho de partícula (%)
≤ 2000 e > 600	$26,0 \pm 0,8$
≤ 600 e > 355	$19,7 \pm 1,2$
≤ 355 e > 150	$32,1 \pm 0,8$
≤ 150 e > 75	$13,4 \pm 1,2$
≤ 75 e > 63	$3,6 \pm 0,7$
≤ 63 e > 53	$1,0 \pm 0,2$
≤ 53 e > 45	$1,4 \pm 0,2$
≤ 45 e > 38	$1,3 \pm 0,2$
≤ 38	$1,5 \pm 0,4$

As eficiências de adsorção de metais pelo vermicomposto em função do tamanho de partícula (≤ 150 , ≤ 355 e ≤ 600 μm) são apresentadas na Figura 4. A vazão e o pH de adsorção foram aqueles já definidos nos experimentos anteriores. Os resultados indicam diminuições significativas na adsorção dos metais, exceto para Pb que sofreu redução inferior a 5%. Decréscimos de 37, 36 e 32% foram observados para Zn(II), Cu(II) e Cd(II), respectivamente, quando o tamanho de partícula variou de 150 para 600 μm . O fato da adsorção dos metais ser dependente do tamanho de partícula pode ser explicado por meio da área de superfície de contato. Como era esperado, a adsorção aumentou com o aumento da superfície de

contato, ou seja, quanto menor o tamanho de partícula maior a superfície de contato e, conseqüentemente, maior a adsorção [53].

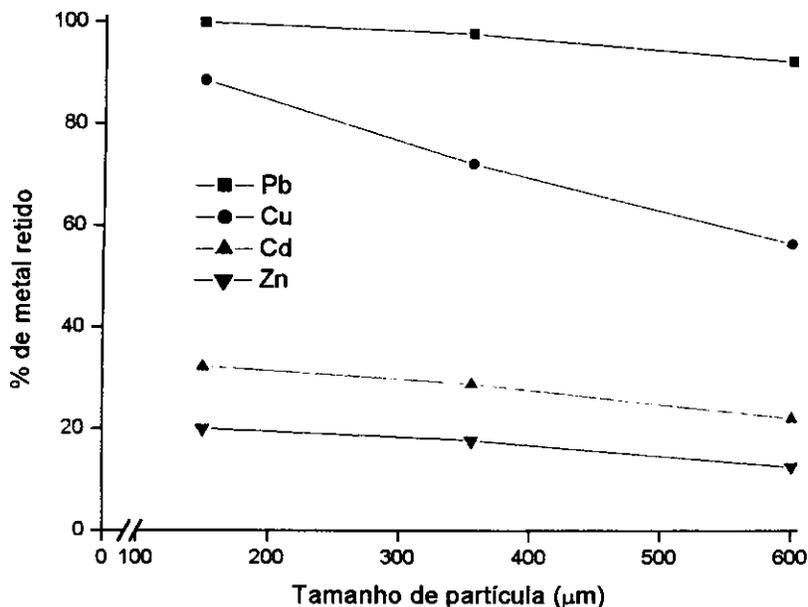


Figura 4: Adsorção dos metais em função do tamanho de partícula a partir de solução sintética mista. Os valores citados no eixo x referem-se a tamanhos de partícula menores ou iguais àqueles mencionados. As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.

Devido aos maiores valores de adsorção serem obtidos para partículas $\leq 150 \mu\text{m}$, esta faixa foi escolhida como ótima para o tratamento de efluente. Porém, podem ser utilizados tamanhos maiores para o tratamento de efluentes, desde que em quantidade superiores àquelas relacionadas a faixas $\leq 150 \mu\text{m}$. Pois, como já comentado no início desta seção, mais da metade do vermicomposto corresponde a tamanho de partícula $\leq 355 \mu\text{m}$.

5.6 Remoção completa dos metais contidos na solução sintética pelo vermicomposto

Este estudo torna-se importante, pois é por meio dele que será feita uma estimativa da massa de vermicomposto necessária para o tratamento de um certo volume de efluente. Para isso, é necessário que as concentrações dos metais neste efluente sejam previamente determinadas.

Para estabelecer a massa de vermicomposto necessária para reter os metais presentes em 75 ml da solução mista foram testadas massas variando de 3 a 10 g (Figura 5). As condições para este estudo serão àquelas utilizadas no tratamento de uma amostra real, ou seja, um efluente de laboratório. As condições otimizadas foram: pH 3,5, vazão na coluna de 5 ml/min e tamanho de partícula de vermicomposto $\leq 150 \mu\text{m}$.

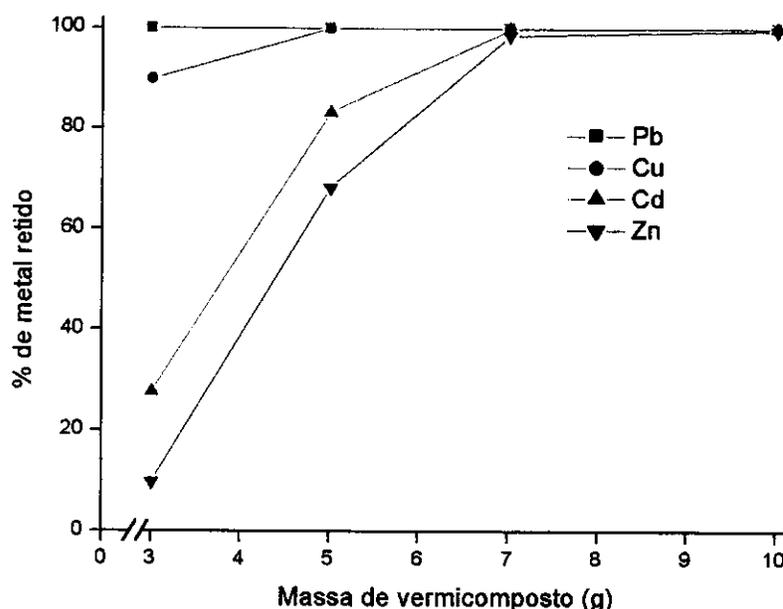


Figura 5: Adsorção dos metais em função da massa de vermicomposto a partir de solução sintética mista (500 mg/l para cada metal). As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.

Avaliando o comportamento desta Figura observa-se que quando se utiliza 3 ou 5 g de vermicomposto a concentração dos íons estudados ainda se encontra elevada no eluato, pois, provavelmente, os sítios de adsorção deste material foram saturados e, portanto, seria necessária uma massa superior para que a remoção seja completa. Com isso, a remoção completa dos metais foi atingida utilizando uma massa de 10 g. É muito provável que para esta massa ainda haja sítios de adsorção livres, pois com 7 g do material a remoção foi quase completa.

Considerando que em 10 g a remoção foi total e somando-se a massa de cada um dos metais presentes em 75 ml da solução sintética (37, 38, 37 e 35 mg para Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), respectivamente), tem-se uma massa total de íons adsorvidos de 147 mg. Com estes resultados é possível fazer uma estimativa, ainda que grosseira, da quantidade de material adsorvente necessária para tratar um certo volume de efluente. No caso de uma amostra real, diversos metais ou substâncias podem também estar presentes e serem adsorvidos pelo vermicomposto. Portanto, deverá ser utilizada uma massa superior àquela calculada neste estudo.

5.7 Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto

Um estudo de competição entre os metais foi realizado com a adição de 24 alíquotas de 25 ml de uma solução mista (150 mg/l para cada metal). Neste estudo foi utilizada uma única massa de vermicomposto, com o intuito de verificar até que ponto o

vermicomposto poderá ser utilizado sem que os metais já adsorvidos sejam lixiviados.

Diante dos resultados mostrados na Figura 6, observou-se que os metais Cd(II) e Zn(II) passaram sem interagir com a coluna após a adição da 6^a alíquota (150 ml). Ou seja, à medida que as concentrações dos íons Pb(II) e Cu(II) aumentam, a quantidade de Cd(II) e Zn(II) adsorvidos diminui. Possivelmente um dos metais ou ambos os metais, Cu(II) e Pb(II), estão deslocando os demais metais dos sítios de adsorção do vermicomposto e, em seguida, ocupando-os. Uma possível explicação para este fenômeno seria por meio dos valores da eletronegatividade destes metais, sendo que os elementos mais eletronegativos, Pb(II) e Cu(II), acabam ocupando os sítios ocupados pelos elementos menos eletronegativos, Cd(II) e Zn(II). Talvez, esta seja uma das explicações pela competição existente entre estes metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto.

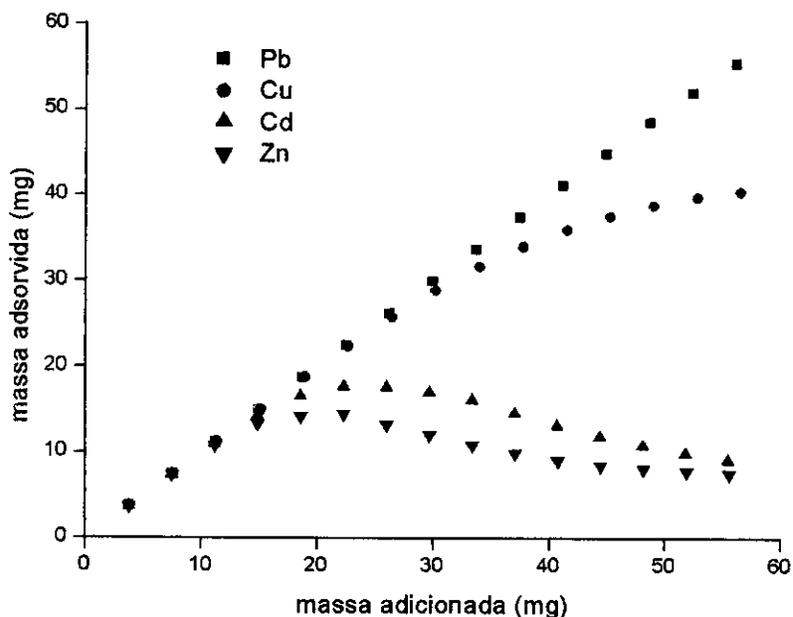


Figura 6: Competição entre os metais pelos sítios de adsorção do vermicomposto.

5.8 Capacidade máxima de adsorção do vermicomposto

A capacidade máxima de adsorção de um material pode ser calculada a partir de isotermas de Langmuir. Normalmente estas isotermas são obtidas a partir de soluções simples utilizando diferentes concentrações iniciais, fixando-se a temperatura e a massa do adsorvente. Porém, neste trabalho, as curvas apresentadas na Figura 7 foram construídas a partir da adição de diversas alíquotas da solução individual até que a massa de metal adsorvida pelo vermicomposto permanecesse constante. Para cada metal estudado foi utilizada uma nova coluna contendo o vermicomposto.

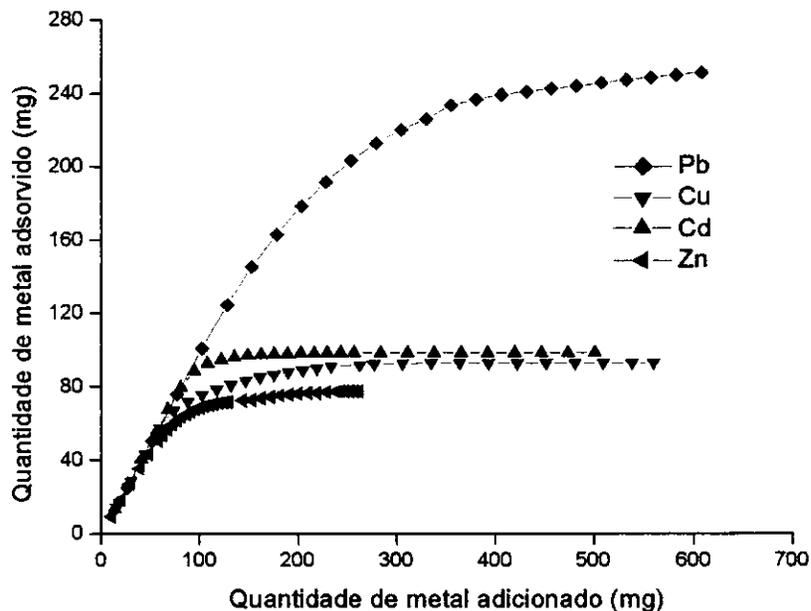


Figura 7: Quantidade de metal adsorvido em função da quantidade de massa adicionada a partir de soluções individuais. (concentração inicial: Cd(II) e Cu(II) 300 mg/l; Pb(II) 500 mg/l; Zn(II) 200 mg/l). As condições foram àquelas já descritas nas Figuras 2 e 3.

Para calcular a capacidade máxima de adsorção para cada metal foi utilizada a equação linear de Langmuir. Para tanto, as curvas da Figura 7 foram linearizadas de acordo com esta equação, a qual está representada matematicamente pela Equação (1) [54]:

$$\frac{C_{eq}}{q_{eq}} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{b} C_{eq} \quad (1)$$

onde C_{eq} é a concentração de metal não adsorvida (mg/l), q_{eq} é a quantidade de metal adsorvido por grama de vermicomposto (mg/g), a é uma constante relativa a energia de adsorção e b é a capacidade máxima de adsorção pelo vermicomposto (mg/g). As incógnitas a e b podem ser determinadas por meio do gráfico C_{eq}/q_{eq} versus C_{eq} , onde b é determinado pelo inverso do coeficiente angular da curva obtida. Os valores de C_{eq} e q_{eq} podem ser determinados a partir das Equações (2), (3) e (4) [55]:

$$C_{eq} = \frac{m_{total} - q_{total}}{V_{ef}} 1000 \quad (2) \quad q_{eq} = \frac{q_{total}}{X} \quad (3)$$

onde m_{total} é a quantidade total de metal inserido na coluna (mg), q_{total} é a quantidade total de metal adsorvido pelo vermicomposto (mg/g), X é a quantidade de adsorvente (g) e V_{ef} é o volume de efluente (ml).

O q_{total} e m_{total} são calculados a partir das Equações (4) e (5) [55,56]:

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ad} dt \quad (4) \quad m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (5)$$

onde Q é a vazão na coluna (ml/min), t_{total} é o tempo total gasto no tratamento (min), C_{ad} é a concentração de metal adsorvido (mg/l) e C_0 é a concentração inicial de metal (mg/l).

As curvas linearizadas, utilizando a Equação (1), são apresentadas na Figura 8 a-d. Os coeficientes de correlação para todas as curvas foram maiores que 0,997. O inverso do coeficiente angular destas curvas corresponde à capacidade máxima de adsorção dos metais pelo vermicomposto. Os valores obtidos para Cd(II) e Pb(II), 33 e 93 mg/g, encontram-se próximos daqueles obtidos por Pereira e Arruda [41] (39 e 89 mg/g, respectivamente), onde os cálculos foram feitos a partir de sistema em batelada.

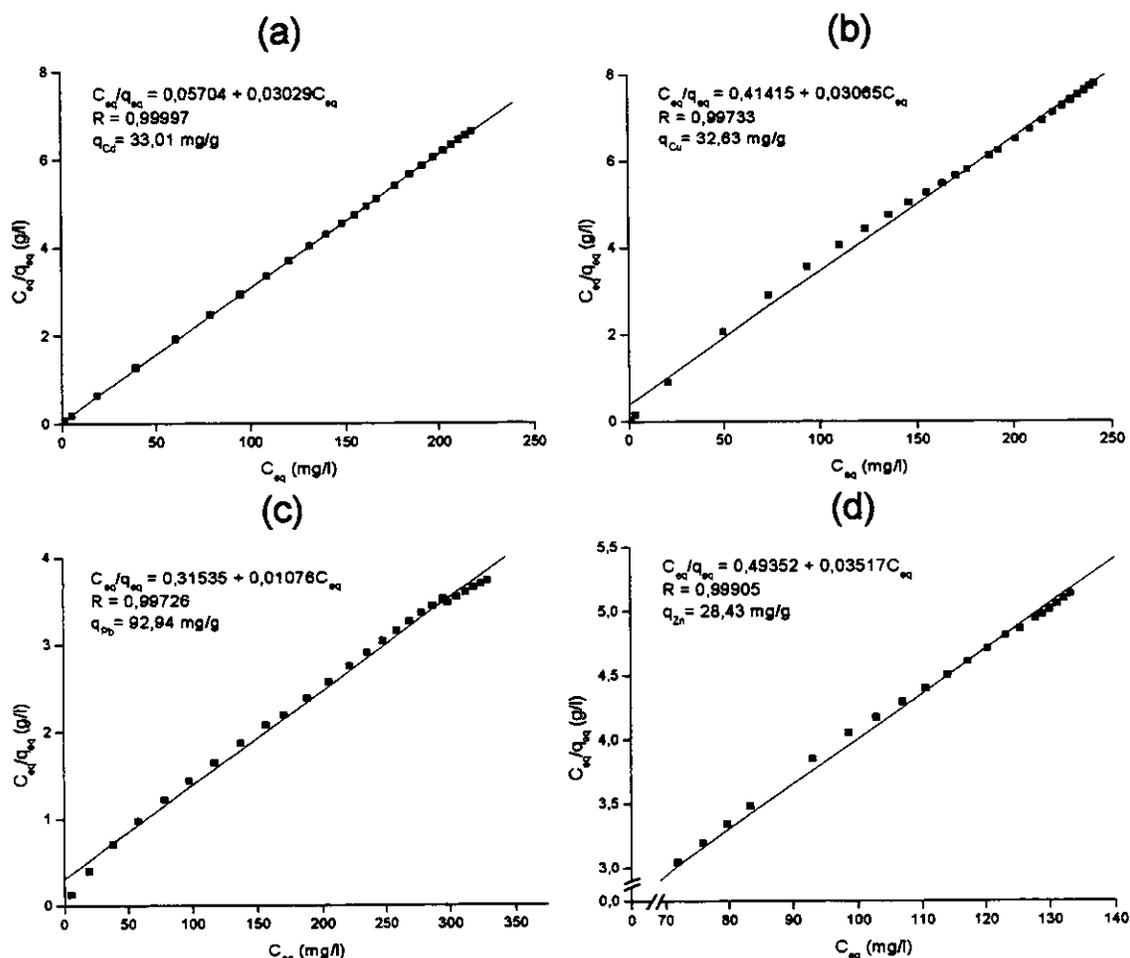


Figura 8: Linearização de cada uma das curvas presentes na Figura 7 utilizando a Equação (1), onde q_x é capacidade máxima de adsorção para cada metal. A curva (a) corresponde ao Cd(II), (b) Cu(II), (c) Pb(II) e (d) Zn(II).

A capacidade máxima de adsorção do vermicomposto para cada metal é mostrada na Tabela 5 e, nesta mesma Tabela são feitas comparações entre as capacidades de adsorção entre outros adsorventes. Dentre os materiais citados nesta Tabela, o *R. arrhizus* foi o único com capacidade de adsorção para Cu(II) superior ao vermicomposto. Para os demais materiais, a capacidade de adsorção foi inferior. Estes resultados demonstram a potencialidade deste material natural como adsorvente de metais.

Tabela 5: Comparação entre a capacidade de adsorção (mg/g) de diversos materiais.

Adsorvente	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	Referências
Vermicomposto	33,0	32,6	92,9	28,4	Este trabalho
<i>M. rouxii</i> (fungos)	3,8	-	4,1	1,4	[7]
<i>S. cinnamoneum</i> (fungos)	-	-	57,7	21,3	[10]
Resíduos de maçã	17,8	29,9	59,5	-	[27]
Acido Húmico a partir de Turfa	-	28,2	-	-	[33]
<i>R. rubra</i> (fungos)	9,8	-	8,3	-	[57]
<i>R. arrhizus</i> (fungos)	-	33,9	-	12,8	[58]

A capacidade de adsorção de metais (presentes isoladamente em solução) pelo vermicomposto segue a ordem: Pb(II) > Cd(II) > Cu(II) > Zn(II). A afinidade do material por determinados metais pode ser explicada devido aos seus raios iônicos. Okieimen *et al.* [59] estudando a adsorção de metais em celulose quimicamente modificada, chegaram a conclusão de que íons com maiores raios

iônicos são preferencialmente adsorvidos, sempre quando presentes isoladamente em solução. No vermicomposto, a ordem da capacidade de adsorção encontrada também coincide com a ordem dos tamanhos dos raios iônicos. Dentre os metais estudados, o Pb(II) apresenta o maior raio iônico (132 pm) e, por isso, foi o metal que apresentou a maior capacidade de adsorção. Os raios iônicos para Cd(II), Cu(II) e Zn(II) são 103, 96 e 83 pm, respectivamente [50].

As considerações feitas em relação ao raio iônico são válidas para adsorções a partir de soluções individuais. A ordem de adsorção é alterada quando avaliada em solução mista, conforme comentada na seção 5.3.

5.9 Amostra - efluente do laboratório

Após toda a otimização, o vermicomposto foi aplicado para o tratamento do efluente gerado no próprio laboratório de pesquisa. Este efluente corresponde a processos de decomposição de amostras, suspensões de amostras sólidas, compostos orgânicos usados para extração de metais em amostras biológicas e soluções padrão de diversos metais (em HNO₃ 2% (v/v)) usados na confecção de curvas analíticas em técnicas de absorção atômica.

Devido à alta acidez deste efluente (pH < 1), formação de precipitado em pH > 4,5, e pelo fato de que o vermicomposto apresenta boa capacidade de adsorver metais no intervalo de 2,5 a 5,0, o pH do efluente foi ajustado em 3,5 (utilizando solução de NaOH 10 mol/l) para o tratamento. Antes de iniciar o tratamento, os metais presentes no efluente foram determinados por ICP OES (Tabela 6). As condições para a determinação das concentrações dos metais são

apresentadas na Tabela 7. Com as concentrações dos íons metálicos de interesse e os resultados obtidos na seção 5.6 foi possível fazer uma estimativa da massa para o tratamento de 100 ml deste efluente. Para este cálculo foi levado em consideração que apenas os quatros metais estudados estariam presentes no efluente, mas certamente outras espécies químicas também fazem parte da composição deste. Baseado neste cálculo, e pelo motivo de que outras espécies poderiam estar presentes e também serem adsorvidos, o efluente foi tratado com massas de vermicomposto superiores àquela calculada, 0,5 g. Diante disso, as massas utilizadas variaram de 1,0 a 4,0 g.

Tabela 6: Concentrações dos metais presentes no efluente a ser tratado.

Metais	Concentração (mg/l)
Al	24,1 ± 1,2
Cd	24,6 ± 0,9
Cu	12,7 ± 0,7
Pb	12,0 ± 0,7
Zn	27,8 ± 1,3
Ca	83,1 ± 1,5
K	50,6 ± 2,1
Mg	52,3 ± 1,6
Mn	7,03 ± 0,3

*Todos os elementos foram determinados por ICP OES.

Os padrões para emissão de efluentes obedecidas foram àqueles estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 20/1986 (Conselho Nacional do Meio Ambiente) e EPA (Environmental Protection Agency). Os padrões de emissão de efluentes estabelecidos pelo CONAMA são 0,2, 1,0, 0,5 e 5,0 mg/l, para Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), respectivamente, e além disso o pH deve estar entre 5 e 9. Já os padrões estabelecidos pelo EPA são 0,5, 4,1, 1,3 e 2,9 mg/l, respectivamente, bem como faixa de pH entre 6 e 9.

Tabela 7: Condições instrumentais do ICP OES para a determinação de Al, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Mn, Pb e Zn no efluente do FAAS antes e após o tratamento.

Potência (kw)	1,1
Radio-frequência da bobina (Hz)	1300
Monocromador	Czerny-Turner mouting
Câmara de nebulização	Ryton Scott passagem dupla
Fluxo de gás refrigerante (L min ⁻¹)	15
Fluxo de gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Fluxo amostra (L min ⁻¹)	1,0
Comprimento de onda (nm)	Al (308,2), Ca (317,9), Cd (228,8), Cu (324,8), K (766,5), Mg (279,1), Mn (257,6), Pb (405,8) e Zn (213,9)
Tempo de integração (s)	20

As concentrações dos metais e o pH no efluente tratado são apresentados na Tabela 8. Os resultados obtidos indicaram que 2,5 g de vermicomposto foram mais que o suficiente para o tratamento deste volume do efluente. Com esta massa, os valores das concentrações dos metais no efluente tratado permaneceram abaixo daqueles estabelecidos pelo CONAMA e EPA. Além da remoção eficiente, uma outra característica importante do material foi o incremento do pH após o tratamento. Para todas as massas testadas, o pH final permaneceu dentro da faixa estabelecida pela legislação. Puranik e Paknikar [10] obtiveram resultados similares na remoção de Pb(II) e Zn(II) a partir de *S. cinnamoneum* (fungos), onde o valor de pH da solução aumentou de 4,0 para 6,5 durante o processo de adsorção.

Tabela 8: Concentrações dos metais (mg/l) após tratamento com vermicomposto (n = 3), bem como os valores de pH final do efluente. O pH de adsorção foi $3,5 \pm 0,3$.

Massa					
(g)	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)	pH final
1,0	18,58 ± 0,46	5,47 ± 0,12	3,03 ± 0,09	22,29 ± 0,28	6,9 ± 0,2
2,0	0,78 ± 0,01	1,02 ± 0,01	< LQ*	10,20 ± 0,05	6,4 ± 0,1
2,5	< LQ*	< LQ*	< LQ	< LQ*	7,3 ± 0,3
3,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7,3 ± 0,2
4,0	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	7,6 ± 0,4

* representam valores inferiores ao Limite de Quantificação do FAAS [0,05 mg/l para Cd(II), 0,11 mg/l para Cu(II), 0,53 mg/l para Pb(II) e 0,01 mg/l para Zn(II)].

Comparando estes resultados com aqueles obtidos com a solução sintética, a massa de vermicomposto usada para o tratamento do efluente foi aproximadamente 5 vezes maior em relação a massa

calculada (0,5 g). A utilização de uma maior quantidade de massa se deve ao fato da presença de outras espécies neste efluente, as quais competem pelos mesmos sítios de adsorção do vermicomposto.

A partir dos resultados obtidos para o tratamento de 100 ml deste efluente, é possível estimar a massa necessária para tratar todo efluente gerado.

Sabendo-se que 2,5 g de vermicomposto foram suficientes para tratar 100ml do efluente gerado no laboratório, e supondo este mesmo laboratório gere 30 l/mês, então, serão necessários 750 g de vermicomposto com tamanho de partícula $\leq 150 \mu\text{m}$ para o tratamento. Como o custo do vermicomposto é aproximadamente R\$ 380,00/ton, o custo final para o tratamento deste volume de efluente seria de R\$ 1,25/mês. Obviamente este custo irá aumentar ou diminuir de acordo com a produção total de efluente. Com um custo relativamente baixo e com uma boa capacidade de adsorção, o vermicomposto pode ser uma excelente alternativa para o tratamento de efluente.

Devido ao baixo custo do vermicomposto e, por este apresentar excelentes resultados no tratamento de metais, pode-se dizer que estas características conferem ao material uma grande vantagem em relação a outros tratamentos. Além disso, o vermicomposto saturado poderá ser regenerado utilizando, por exemplo, ácido nítrico. A neutralização/precipitação, por exemplo, apresentam limitações em relação ao produto de solubilidade dos metais e, também porque a presença de compostos organometálicos reduz a eficiência do tratamento. Os processos que envolvem separação por membrana são inadequados para o tratamento de efluentes contendo altas concentrações de íons metálicos [60].

Nenhum dos processos utilizados no tratamento de efluentes, como por exemplo, precipitação química e troca iônica, são capazes de eliminar completamente o problema ambiental, uma vez que estes métodos promovem apenas uma mudança de fase dos compostos. Diante disto, tentou-se dar um destino final ao vermicomposto saturado de metais através de estudo nutricional/fitotoxicológico em plantas.

5.10 Estudos nutricionais e fitotoxicológicos com vermicomposto saturado

Para estes estudos, foi escolhida a cultura de girassol, devido a que a mesma é de crescimento rápido, podendo-se, desta forma, avaliar com maior rapidez os aspectos nutricionais e/ou toxicológicos desta cultura. Nesta cultura foram avaliados os mesmos íons metálicos estudados no tratamento de efluente, bem como o desenvolvimento desta cultura em diferentes tratamentos (T1, T2, T3), no sentido de estimar a capacidade de transferência dos nutrientes do vermicomposto para a planta.

A proporção de vermicomposto escolhida para ser acrescida ao solo foi baseada nos resultados obtidos por Atiyeh *et. al.* [39], onde os pesquisadores testaram diferentes quantidades de vermicomposto em uma cultura de tomate. As porcentagens utilizadas na cultura de tomate variaram de 0 a 100% de vermicomposto. O melhor resultado em relação à produtividade de tomate foi para uma proporção de 20% de vermicomposto. Eles observaram também que quando utilizado em grandes proporções, o vermicomposto provocava uma diminuição na

produtividade da planta. Diante disso, optou-se em utilizar esta mesma proporção na cultura de girassol.

As sementes de girassol germinaram 5 dias após o seu plantio. As primeiras medidas foram realizadas 15 dias após o plantio, para as quais já foram possíveis identificar algumas diferenças dentre os tratamentos realizados. Durante o período de crescimento, foram realizadas medidas em relação à altura da planta, largura e comprimento das folhas e o diâmetro do caule. O tempo total de cultivo foi de 53 dias. Nas figuras 9, 10 e 11 são mostradas as fotos das plantas após o período de cultivo.



Figura 9: Girassol cultivado em solo (T1) após 53 dias.



Figura 10: Girassol cultivado em solo acrescido de vermicomposto (T2) após 53 dias.



Figura 11: Girassol cultivado em solo acrescido de vermicomposto saturado (T3) após 53 dias.

Visualmente pode-se notar que as plantas em T2 (Figura 10) possuem altura superiores àquelas dos demais tratamentos. Quando o T3 (Figura 11) foi comparada com os outros tratamentos, verificou-se a presença de um maior número de folhas e diâmetro do caule mais espesso. Comparando o sistema radicular destas plantas (Figura 12), notou-se que as plantas cultivadas em solo acrescido de vermicomposto saturado apresentaram-se bem mais desenvolvidas dentre os tratamentos realizados.

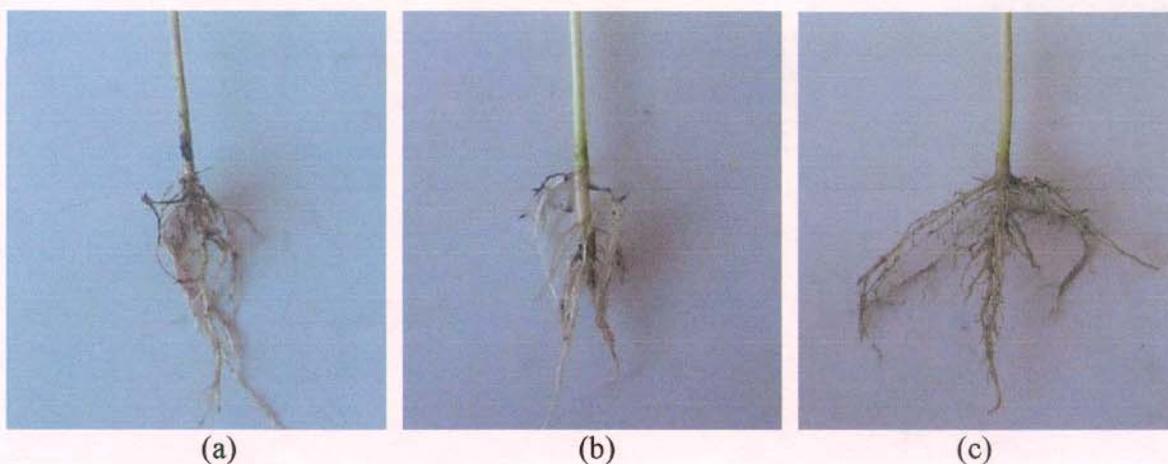


Figura 12: Sistema radicular do girassol nos diferentes tratamentos: (a) T1, (b) T2 e (c) T3.

Além das observações feitas por meio de análises visuais, foram também utilizados recursos computacionais (Análise de Componentes Principais - PCA), com o intuito de separar as três formas de tratamentos e, desta forma, verificar quais são os parâmetros envolvidos nesta separação. Este tratamento estatístico é mostrado na Figura 13 e 14 (gráficos de *Scores* e *Loadings*), onde é possível observar a presença de três grupos distintos. O gráfico de *Scores* representa a distribuição das amostras e, o gráfico de *Loadings* as

variáveis envolvidas na separação. O grupo em preto representa plantas cultivadas apenas com solo, o grupo em vermelho corresponde a plantas cultivadas com solo acrescido de vermicomposto e, finalmente, um grupo em verde representando plantas cultivadas com solo acrescido de vermicomposto saturado.

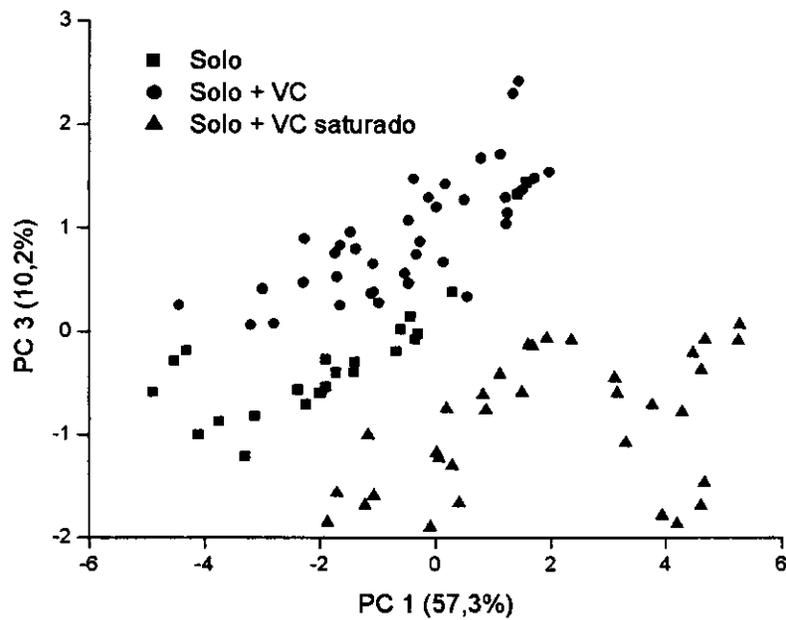


Figura 13: Gráfico de Scores: separação dos três tipos de tratamento.

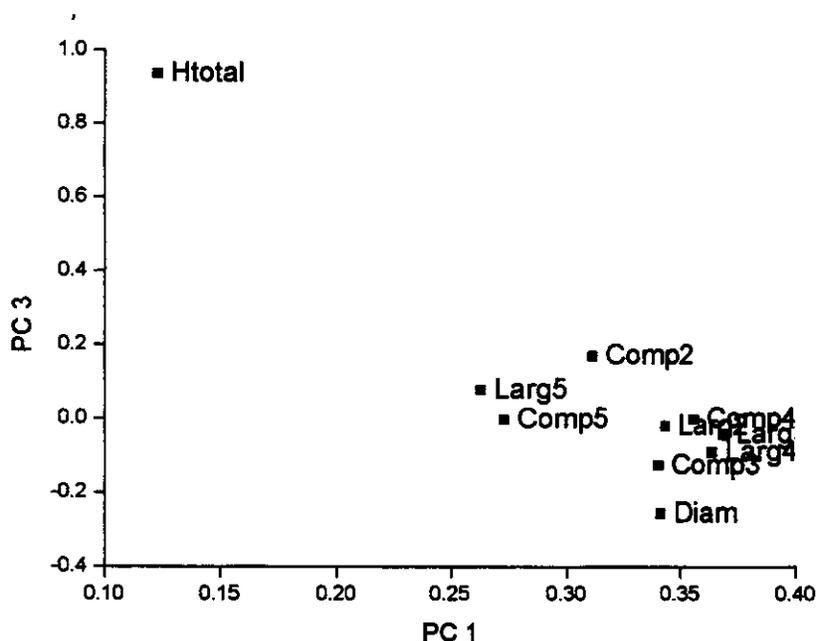


Figura 14: Gráfico de *Loadings*: variáveis envolvidas na separação dos grupos.

Analisando a Figura 13 pode-se concluir que os valores positivos para PC3 representam as plantas mais altas e, os valores negativos plantas mais baixas. Os valores de PC1 positivos correspondem às plantas com maiores diâmetros e folhas mais desenvolvidas e, os negativos o inverso. Estas conclusões partiram dos dados obtidos em cada tratamento, diferenciando os grupos entre si.

O grupo vermelho localizado na parte superior do gráfico representa as plantas cultivadas com solo e em vermicomposto, correspondendo as plantas com maior desenvolvimento em relação à altura. Os grupos em preto e vermelho correspondem a plantas mais baixas, porém, o que distingue estes dois grupos são as dimensões das folhas e o diâmetro do caule. O grupo verde (solo e vermicomposto saturado) encontra-se totalmente isolado dos outros grupos, pois este apresenta características físicas completamente

diferentes. Este grupo representa as plantas mais desenvolvidas no que diz respeito ao diâmetro do caule e as dimensões das folhas, porém, são plantas com altura inferior àquelas cultivadas com solo e vermicomposto.

As duas amostras do grupo preto que estão mescladas ao grupo vermelho, referem-se às plantas cultivadas no solo que mais cresceram, ou seja, atingiram altura próximas àquelas cultivadas com solo acrescido de vermicomposto (plantas mais altas). Os valores médios da altura, diâmetro do caule e número de folhas são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Desenvolvimento das plantas após 53 dias de cultivo. O desvio padrão refere-se a $n = 10$.

Tratamento	Altura (cm)	Diâmetro do caule (cm)	Nº de folhas
T1	23,0 ± 1,1	0,236 ± 0,002	7
T2	29,5 ± 1,6	0,271 ± 0,001	8
T3	22,1 ± 0,8	0,324 ± 0,002	10

A capacidade de absorção dos metais pela planta foi avaliada nas raízes, caule e folhas. A concentração de cada metal em cada parte da planta estão dispostos na Tabela 10. É interessante comentar que os resultados mostrados nas Figuras 2 e 3 corroboram com àqueles da Tabela 10. Nota-se, por exemplo, que Cd e Zn são pouco retidos no vermicomposto (Figuras 2 e 3), entretanto suas concentrações foram bem maiores nas diferentes partes da planta.

Tabela 10: Concentrações dos metais ($\mu\text{g/g}$) em cada parte da planta nos diferentes tratamentos. Estas determinações foram realizadas em triplicatas.

Amostras	Cd(II)	Cu(II)	Pb(II)	Zn(II)
Raiz (T1)	$2,04 \pm 0,12$	$6,90 \pm 0,36$	$11,2 \pm 0,3$	$33,6 \pm 1,3$
Caule (T1)	$1,42 \pm 0,04$	$8,41 \pm 0,92$	$2,30 \pm 0,39$	$78,2 \pm 5,0$
Folha (T1)	$1,07 \pm 0,05$	$12,0 \pm 1,4$	$6,00 \pm 1,24$	$53,1 \pm 1,6$
Raiz (T2)	$1,39 \pm 0,24$	$17,3 \pm 2,6$	$3,99 \pm 0,25$	$37,6 \pm 8,9$
Caule (T2)	$0,70 \pm 0,05$	$4,85 \pm 0,24$	$1,11 \pm 0,24$	$61,7 \pm 3,0$
Folha (T2)	$1,08 \pm 0,04$	$21,9 \pm 0,2$	$0,94 \pm 0,10$	$57,8 \pm 8,9$
Raiz (T3)	1746 ± 10	375 ± 12	249 ± 6	239 ± 10
Caule (T3)	265 ± 14	$13,4 \pm 1,6$	$19,5 \pm 0,3$	166 ± 10
Folha (T3)	220 ± 10	$30,5 \pm 6,1$	$8,9 \pm 0,3$	296 ± 9

Murillo *et al.* [61] avaliaram a acumulação de metais pesados em girassol a partir de solo controlado e solo contaminado por uma mineradora de pirita. As concentrações dos metais nas folhas foram de 0,37, 63,0, 7,6 e 140 $\mu\text{g/g}$, para Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II), respectivamente. As plantas cultivadas com solo e vermicomposto saturado acumularam mais Cd(II) e Zn(II) em relação àquelas plantas cultivadas em solo contaminado pelos pesquisadores acima. Quando comparadas com as concentrações encontradas no caule (0,28, 20,6, 1,72 e 117 $\mu\text{g/g}$, respectivamente), estas foram maiores neste trabalho, principalmente na acumulação de Cd(II), com exceção de Cu(II). Talvez a quantidade de metal trocável presente no solo acrescido de vermicomposto saturado seja maior em relação ao solo

contaminado estudado pelos pesquisadores. Com isso, tem-se uma maior acumulação de metais.

As concentrações consideradas adequadas na matéria seca são de 20 $\mu\text{g/g}$ para Cu e 10-100 $\mu\text{g/g}$ para Zn, respectivamente [62]. As concentrações encontradas em plantas cultivadas em solo e solo acrescido de vermicomposto estão dentro dos valores citados na literatura. Já o girassol cultivado em solo acrescido de vermicomposto saturado apresentou elevadas concentrações de metais, principalmente nas raízes.

Além das análises realizadas nas diferentes partes da planta, os solos utilizados neste plantio (T1, T2 e T3) também foram submetidos a análises para determinação dos mesmos íons metálicos. Na Tabela 11 são apresentados os valores de concentração de metais em solo estabelecidos pela CETESB, bem como, àqueles encontrados nos diferentes solos estudados. As concentrações dos metais encontradas no solo, e no solo acrescido de vermicomposto, apresentaram-se abaixo dos valores de "alerta" estabelecidos pela CETESB para metais em solos. Ainda, as concentrações de Zn(II) em todos os tratamentos permaneceram dentro dos valores de "alerta", principalmente no tratamento efetuado no solo acrescido de vermicomposto saturado. Entretanto, as concentrações dos demais metais verificada neste solo apresentaram valores bem acima daqueles estabelecidos pela CETESB. Diante destes últimos resultados, pode-se afirmar que este solo não apresenta condições para cultivo de plantas, segundo os valores recomendados pela CETESB. Porém, o que poderá ser feito para minimizar as concentrações destes metais no solo, é diminuir a porcentagem de vermicomposto saturado agregado ao solo.

Tabela 11: Concentração de metais ($\mu\text{g/g}$) encontrados no solo para cada tratamento e valores de alerta estabelecidos pela CETESB [63].

	Cd	Cu	Pb	Zn
Solo	$0,90 \pm 0,29$	$11,6 \pm 0,5$	$29,9 \pm 2,8$	$38,3 \pm 3,1$
Solo + VC*	$0,70 \pm 0,15$	$17,9 \pm 0,9$	$25,5 \pm 3,3$	$51,1 \pm 2,5$
Solo + VC saturado	233 ± 9	327 ± 11	408 ± 12	296 ± 11
CETESB	3	60	100	300

* vermicomposto

6. CONCLUSÃO

Em relação ao tratamento de efluente, os resultados mostraram que o vermicomposto adsorve os metais Cd(II), Cu(II), Pb(II) e Zn(II) com grande eficiência em uma faixa de pH que varia de 2,5 a 5,0. Além da alta capacidade de adsorver metais, o vermicomposto também eleva o pH do efluente após o tratamento. Com isso, descarte-se a possibilidade de mais uma etapa no tratamento, a de ajuste de pH do efluente para o descarte dos mesmos nos corpos d'água. O efluente foi considerado tratado quando os padrões de emissão estabelecidos pelo CONAMA e EPA foram alcançados.

A ordem de adsorção dos metais verificada nos estudos foi $Pb > Cu > Cd > Zn$, constituindo uma forte evidência de uma maior afinidade do vermicomposto por Pb e Cu, quando estes metais estão presentes em uma única solução. Os estudos a partir de soluções individuais mostraram que o vermicomposto apresenta excelentes valores para capacidade máxima de adsorção, principalmente para Pb(II) (92,9 mg/g).

Para o tratamento de um grande volume de efluente poderia ser utilizado, por exemplo, uma coluna de PVC acoplada a algum tipo de bomba ou com vazão promovida apenas pela ação da gravidade. Devido às características favoráveis para a adsorção de metais, e por se tratar de um adsorvente natural abundante e de baixíssimo custo (R\$ 380,00/ton), pode-se concluir que o vermicomposto poderá ser uma alternativa viável no tratamento de efluentes, evitando-se desta forma, o descarte inadequado e a contaminação do meio ambiente por metais.

Em relação ao estudo nutricional/fitotoxicológico do vermicomposto saturado de metais, quando apenas o aspecto físico

da planta foi analisado, verificou-se que as plantas cultivadas com solo acrescido de vermicomposto saturado apresentaram-se bem mais desenvolvidas, em relação aos demais tratamentos. Entretanto, fica descartada sua reutilização como fonte de nutrientes nas proporções utilizadas neste estudo.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Manaham SE. *Environmental Chemistry*. in: Complexation by Humic Substances. 6th edition, USA: CRC Press, inc., 1994. p. 80-82.
- [2] Lacour S, Bollinger JC, Serpaud B, Chantron P, Arcos R. Removal of heavy metals in industrial wastewaters by ion-exchanger grafted textiles. *Anal Chim Acta* 2001;428:121-132.
- [3] Lin SH, Lai SL, Leu HG. Removal of heavy metals from aqueous solution by chelating resin in a multistage adsorption process. *J Hazard Mater* 2000;76:139-153.
- [4] Akerkar VG, Karalkar NB, Sharma RK, Salunkhe MM. Synthesis and properties of new chelating resin with a spacer containing α -nitroso- β -naphthol as the functional group. *Talanta* 1998;46(6):1461-1467.
- [5] Trochimczuk AW, Kolarz BN. Metal ion uptake by ion-exchange/chelating resins modified with cyclohexene oxide and cyclohexene sulphide. *Eur Polym J* 2001;37:559-564.
- [6] Senthilkumaar S, Bharathi S, Nithyanandhi D, Subburam V. Biosorption of toxic heavy metals from aqueous solutions. *Bioresource Technol* 2000;75:163-165.
- [7] Yan GY, Viraraghavan T. Heavy metal removal in a biosorption column by immobilized *M. rouxii* biomass. *Bioresource Technol* 2001;78(3):243-249.
- [8] Matheickal JT, Yu QM. Biosorption of lead(II) and copper(II) from aqueous solutions by pre-treated biomass of Australian marine algae. *Bioresource Technol* 1999;69(3):223-229.

- [9] Lister SK, Line MA. Potential utilization of sewage sludge and paper mill waste for biosorption of metals from polluted waterways. *Bioresource Technol* 2001;79:35-39.
- [10] Puranik PR, Paknikar KM. Biosorption of lead and zinc from solutions using *Streptoverticillium cinnamoneum* waste biomass. *J Biotechnol* 1997;55(2):113-124.
- [11] Juang RS, Shiau RC. Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration. *J Membr Sci* 2000;165(2):159-167.
- [12] Veeken AHM and Hamelers HVM. *Wat Sci Tech* 1999;40:129-136.
- [13] Hervas L, Mazuelos C, Senesi N, Saiz-Jiménez C. Chemical and physico-chemical characterization of vermicomposts and their Humic acid fractions. *Sci Total Environ* 1989;81/82:543-550.
- [14] Senesi N. Composted materials as organic fertilizers. *Sci Total Environ* 1989;81/82:521-542.
- [15] Lamim SSM, Jordão CP, Brune W, Pereira J,L, Bellato CR. Caracterização química e física de vermicomposto e a avaliação de sua capacidade em adsorver cobre e zinco. *Quim Nova* 1998;21(3):278-283.
- [16] Stikker A. Water today and tomorrow. *Futures* 1998;30:43-62.
- [17] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. V 24, 1984, p 295.
- [18] Rocca ACC *et al.* Resíduos sólidos industriais. 2ª ed, CETESB, São Paulo, 1993, 233p.
- [19] Freire RS, Pelegrini R, Kubota LT, Durán N. Novas tendências para o tratamento de efluentes industriais contendo espécies organocloradas. *Quim. Nova* 2000;23(4):504-511.

- [20] Grady CPL, Lim HC. *Biological Wastewater Treatment*. Marcel Dekker Inc. 1980.
- [21] Masten SJ, Davies SHR. The use of ozonation to degrade organic contaminants in wastewaters. *Environ Sci Technol* 1994;28(4):A180-A185.
- [22] Hidaka H, Kubota H, Gratzel M, Pelizzetti E, Serpone N. photodegradation of surfactants .2. degradation of sodium dodecylbenzene sulfonate catalyzed by titanium-dioxide particles. *J Photochem* 1986;35(2):219-230.
- [23] Manilal VB, Haridas A, Alexander R, Surender GD. Photocatalytic treatment of toxic organics in waste-water - toxicity of photodegradation products. *Water Res* 1992;26(8):1035-1038.
- [24] Nogueira RFP. Fotodestruição de compostos potencialmente tóxicos utilizando TiO_2 e luz solar. Tese de Doutorado, IQ/UNICAMP, 1995.
- [25] Soylak M, Doan M. Column preconcentration of trace amounts of copper on activated carbon from natural water samples. *Anal Lett* 1996;29(4):635-643.
- [26] Dabowski A. Adsorption - from theory to practice. *Adv Colloid interfac* 2000;93:135-224.
- [27] Lee SH, Jung CH, Chung H, Lee MY, Yang JW. Removal of heavy metals from aqueous solution by apple residues. *Proc Biochem* 1998;33(2):205-211.
- [28] Srinath T, Verma T, Ramteke PW, Garg SK. Chromium (VI) biosorption and bioaccumulation by chromate resistant bacteria. *Chemosphere* 2002;48(4):427-435.

- [29] Nakajima A. Electron spin resonance study of copper biosorption by bacteria. *Wat Res* 2002;36(8):2091-2097.
- [30] Chen BY, Utgikar VP, Harmon SM, Tabak HH, Bishop DF, Govind R. Studies on biosorption of zinc(II) and copper(II) on *Desulfovibrio desulfuricans*. *Int Biodeter Biodegr* 2000;46(1):11-18.
- [31] Dönmez GC, Aksu Z, Öztürk A, Kutsal T. A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae. *Process Biochem* 1999;34(9):885-892.
- [32] Ouki SK, Kavannagh M. Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites. *Wat Sci Tech* 1999;39(10-11):115-122.
- [33] Gardea-Torresdey JL, Tang L, Salvador JM. Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances. *J Hazard Mater* 1996;48(1-3):191-206.
- [34] Ajmal M, Rao RAK, Anwar S, Ahmad J, Ahmad R. Adsorption studies on rice husk: removal and recovery of Cd(II) from wastewater. *Bioresource Technol* 2003;86(2):147-149.
- [35] Eromosele IC, Eromosele CO, Orisakiya JO, Okufi S. Binding of chromium and copper ions from aqueous solutions by shea butter (*Butyrospermum parkii*) seed husks. *Bioresource Technol* 1996;58:25-29.
- [36] Naseem R, Tahir SS. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat Res* 2001;35(16):3982-3986.
- [37] Landgraf MD, Alves MR, Silva SC, Rezende MOD. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. *Quim Nova* 1999;22(4):483-486.

- [38] Kiehl EJ. Fertilizantes Orgânicos. Piracicaba, Ed. Agronômica, "CERES", Cap. 3, 1985, 85p.
- [39] Atiyeh RM, Aracon N, Edwards CA, Metzger JD. Influence of earthworm-processed pig manure on the growth and yield of greenhouse tomatoes. *Bioresource Technol* 2000;75:175-180.
- [40] Jordão CP, Pereira MG, Einloft R, Santana MB, Bellato CR, Mello JWV. Removal of Cu, Cr, Ni, Zn and Cd from Electroplating wastes and synthetic solutions by vermicompost of cattle manure. *J Environm Sci Health* 2002;A37(5):875-892.
- [41] Pereira MG, Arruda MAZ. Vermicompost as natural adsorbent material: characterization and potentialities for cadmium adsorption. *J Braz Chem Soc* 2002;no prelo.
- [42] Lamim SSM, Jordão CP, Brune W, Pereira JL. Caracterização química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e avaliação da adsorção competitiva por cádmio e chumbo. *Quim Nova* 1996;19(5):457-464.
- [43] Magossi LR, Bonacella PH. *Poluição das Águas*. 9ª edição, Editora Moderna, São Paulo, 1992, 56p.
- [44] Alves FL. Emprego da amostragem de suspensão na determinação de metais em amostras antárticas e de sedimento de rio por Espectrometria de Absorção Atômica com Chama. Tese de Doutorado. Campinas, Instituto de Química –UNICAMP, 2001, 95p.
- [45] Alves FL, Cadore S, Jardim WF, Arruda MAZ. River Sediment Analysis by Slurry Sampling FAAS: Determination of Copper, Zinc and Lead. *J Braz Chem Soc* 2001;12(6):799-803.
- [46] Shoemaker DP, Garland CW. *Experiments in Physical Chemistry*. McGraw-Hill, Kogakusha, 1962, 193p.

- [47] Jordão CP, Costa ED, Brune W, Goulart AT. Adsorção de cátions metálicos em ácidos húmicos de latossolo. *Quim Nova* 1993;16:517-520.
- [48] Ajmal M, Rao RAK, Ahmad R, Ahmad J, Rao LAK. Removal and recovery of heavy metals from electroplating wastewater by using Kyanite as an adsorbent. *J Hazard Mater* 2001;B87:127-137.
- [49] Brown PA, Gill SA, Allen SJ. Metal removal from wastewater using peat. *Wat Res* 2000;34(16):3907-3916.
- [50] Emsley J. *The Elements*. 2nd edition. New York: Oxford University Press, 1991.
- [51] Resolução CONAMA nº20, de 18 de junho de 1986.
- [52] EPA, Código de Regulamentação Federal nº 40, Capítulo I, Parte 437, Subparte A - Metals Treatment and Recovery, sec. 437.11.
- [53] Filgueiras AV, Capelo JL, Lavilla I, Bendicho C. Comparison of ultrasound-assisted extraction and microwave-assisted digestion for determination of magnesium, manganese and zinc in plant samples by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2000;53(2):433-441.
- [54] Hsieh CT, Teng H. Influence of mesopore volume and adsorbate size on adsorption capacities of activated carbons in aqueous solutions. *Carbon* 2000;38(6):863-869.
- [55] Aksu Z, Egretli G, Kutsal T. A comparative study for the biosorption characteristics of chromium(VI) on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a continuous packed bed column. *J Environ Sci Health* 1999;A34:295-316.
- [56] Jang LK, Lopez SL, Eastmen SL, Pryfogle P. Recovery of copper and cobalt by biopolymer gels. *Biotech Bioeng* 1999;37:266-273.

- [57] Salinas E, Orellano ME, Rezza I, Martinez L, Marchesvky E, Tosetti MS. Removal of cadmium and lead from dilute aqueous solutions by *Rhodotorula rubra*. *Bioresource Technol* 2000;72(2):107-112.
- [58] Sag Y, Kutsal T. Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on *Zoogloea ramigera* and *Rhizopus arrhizus*. *Biochem Eng* 2000;6(2):145-151.
- [59] Okieimen FE, Maya AO, Oriakhi CO. Sorption of cadmium, lead and zinc ions on sulfur-containing chemically modified cellulosic materials. *Int J Environm Anal Chem* 1988;32:23-27.
- [60] Gaballah I, Kilbertus G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *J Geochem Explor* 1998;62:241-286.
- [61] Murillo JM, Marañón T, Cabrera F, López R. Accumulation of heavy metals in sunflower and sorghum plants affected by the Guardamar spill. *Sci Total Environ* 1999;242:281-292.
- [62] Malavolta E. Elementos de Nutrição Mineral de Plantas. Ed. Agronômica Ceres, 1980.
- [63] Relatório de Estabelecimento de Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo. CETESB, 2001.