

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO-QUÍMICA DE VERMICOMPOSTO DE ESTERCO BOVINO E AVALIAÇÃO DA ADSORÇÃO COMPETITIVA POR CÁDMIO E CHUMBO

Soraida Sozzi Miguel Lamim

Departamento de Química - Universidade Federal de Juiz de Fora -36100-000 Juiz de Fora - MG

Cláudio Pereira Jordão, Walter Brune e José Luis Pereira

Departamento de Química - Universidade Federal de Viçosa - 36571-000 Viçosa - MG

Recebido em 27/9/95; aceito em 25/4/96

CHEMICAL AND PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF VERMICOMPOST FROM BOVINE MANURE AND EVALUATION OF COMPETITIVE ADSORPTION OF CADMIUM AND LEAD. The chemical and physicochemical characterization of vermicompost from bovine manure has been studied. It was examined the pH and cation exchangeable capacity (CTC), moistness, ash, organic carbon, total nitrogen, lignin, cellulose and metal concentrations, among other characteristics. The vermicompost was then applied to the retention and competition of metal pollutants (Cd and Pb) from metal nitrate solutions. The retention was affected by both the pH and time of adsorption, while the competitive character of these metals for the substrate was not relevant to each pH examined.

Keywords: heavy metals; vermicompost; cadmium and lead competition.

INTRODUÇÃO

É fato comprovado que as atividades humanas vêm alterando o ciclo global de metais pesados. Isto é evidenciado pelas concentrações desses elementos encontrados não só nos principais reservatórios, como rios¹, solos², sedimentos³, material compostado de origem diversa⁴, lagos⁵, atmosfera⁶ e estuários⁷, assim como pelo registro histórico que os testemunhos de áreas alteradas fornecem, com flagrante incremento das concentrações, coincidindo com o início das atividades industriais. Este evidente incremento na concentração de metais no meio ambiente tem causado efeitos nocivos à saúde humana, à flora e à fauna⁸.

A decomposição de detritos de plantas e animais constitui um processo biológico fundamental, em que o carbono é reciclado para a atmosfera na forma de CO₂ e o nitrogênio torna-se disponível como íons NH₄⁺ e NO₃⁻. Nesse processo, parte do carbono fica assimilado pelo tecido microbiano (a biomassa do solo) ora é convertido em húmus estável⁹. Essas substâncias apresentam alto poder de complexação com metais. Assim, os cátions metálicos, ao interagirem com moléculas húmicas, deslocam átomos de hidrogênio de seus grupamentos funcionais, resultando na formação de sais complexos, nos quais o metal liga-se à parte aniônica da molécula e não se manifesta como cátion, ou permanecem livres e capazes de serem adsorvidos por mecanismo de troca. Como resultado, esses sais possuem alta capacidade de troca residual¹⁰.

Por outro lado, os minerais de argila presentes no solo são responsáveis pela retenção de metais, principalmente pela presença de carga elétrica de superfície. Como consequência dessa substituição, muitas vezes surge o aparecimento de uma carga chamada permanente do solo. O total de cargas das partículas do solo varia frequentemente com o pH⁹.

Para prever o impacto ambiental da distribuição de resíduos que contêm metais em solos agrícolas, é essencial entender os processos que governam a migração e a disponibilidade dos metais-traço às plantas. Os efeitos adversos dos metais pesados são inseparavelmente relacionados à capacidade do solo de adsorver e reter tais metais¹¹.

Existem várias fontes de produção de material humificado. Uma delas é a vermicompostagem^{12,13}, em que minhocas do

tipo *Eisenia foetida* (Vermelha da Califórnia), *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris*, a partir de uma dieta à base de solo, matéria orgânica como esterco bovino, areia e silte, produzem o vermicomposto.

Por esses compostos húmicos apresentarem alta capacidade de troca catiônica e composição química compatível, os metais pesados são retidos por sítios de adsorção ativos. Vários fatores externos e os inerentes às propriedades desses compostos são capazes de alterar a capacidade adsorptiva dos metais¹⁴.

Com base nos fatos descritos, o presente trabalho tem como objetivos promover a caracterização química e físico-química de vermicomposto de esterco bovino e estudar a adsorção competitiva dos metais cádmio e chumbo por seus sítios ativos. Os resultados obtidos, que apontam as condições ideais como tempo de retenção, competitividade em presença de outro metal, pH e concentração, servirão de base para estudos posteriores, visando a construção de filtros para a retenção dos metais estudados, a serem utilizados em processos de despoluição ambiental. É importante salientar que a produção de húmus por meio da vermicompostagem estabelece custos razoáveis, não introduz componentes tóxicos no sistema a ser utilizado e não necessita de equipamentos e mão-de-obra especializados.

Neste trabalho, caracteriza-se o vermicomposto de esterco bovino, tendo sido verificadas, entre outras propriedades, sua capacidade de troca catiônica e sua composição por meio de análise por espectroscopia de infravermelho e análise térmica diferencial.

MATERIAL E MÉTODOS**Coleta e tratamento inicial da amostra**

A amostra de vermicomposto de esterco bovino foi coletada em diferentes pontos e canteiros do minhocário situado no Bairro Nova Califórnia, em Juiz de Fora-MG. O material foi disposto em sacos plásticos e, posteriormente, vertido em local apropriado, homogeneizado e quarteado. Dividiu-se a amostra em cinco subamostras, as quais foram embaladas em sacos plásticos resistentes, etiquetados, lacrados, para não perder umidade, e armazenados em refrigerador a 4°C, para posterior uso.

Depois de seca ao ar ou a 60°C, por 4 ou 24 horas, de acordo com a necessidade, a amostra foi triturada em moinho

de bola, a 15 rpm, durante 20 minutos, e passada em peneira de 80 mesh.

Extração de humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos

Foram utilizados 5,0 g de amostra de vermicomposto seco ao ar para a extração sequencial de humina, ácidos húmicos e ácidos fúlvicos. Os procedimentos de extração, separação e purificação desses materiais foram adaptados de método descrito na literatura¹⁵. O carbono orgânico foi, então, obtido nestas frações pela diferença de peso, antes e após o material permanecer por 24 horas a 103°C.

A humina foi extraída de 0,5 g do vermicomposto seco ao ar, por adição de 50 mL de solução de pirofosfato de sódio 0,1 mol L⁻¹ em pH ajustado a 9,0, com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. Com agitação manual, durante alguns segundos, procedeu-se à eliminação de O₂ com passagem de N₂. Após repouso por uma noite, o material foi filtrado em papel de filtro quantitativo e o resíduo sólido obtido foi lavado com solução de ácido sulfúrico a 10% e água deionizada, até eliminação total de cloretos, testada com solução de nitrato de prata. Para a extração de ácidos húmicos, ao filtrado obtido juntou-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado e deixou-se em repouso por 30 minutos. Filtrou-se, então, e lavou-se o resíduo sólido com solução de ácido sulfúrico a 10% e água deionizada, até eliminação total de cloretos. O filtrado resultante é a fração composta de ácidos fúlvicos.

Caracterização de vermicomposto

Determinação de lignina e celulose

Foram utilizadas subamostras de 1,0 g cada de vermicomposto de esterco bovino, seco a 65°C, previamente triturado em moinho de bola e passado em peneira de 80 mesh, para a determinação sequencial de lignina e celulose, segundo procedimento adaptado da literatura¹⁶. À cada subamostra foi adicionado 100 mL de solução detergente ácido (brometo-cetrimetil amônio), digerindo-se a mistura por 1 hora. Após a filtração em cadinho de vidro, pesado anteriormente, usando uma suave sucção, dispersou-se o resíduo com um bastão de vidro, lavando 2 vezes com água deionizada quente e uma vez com acetona, até que a solução se tornasse incolor, removendo toda a amostra, e o solvente entrasse em contato com todas as partículas. Secou-se o material do cadinho a 105°C, durante 8 horas, resfriando em dessecador e pesando-se. Deste modo, obteve-se o teor da fibra em detergente ácido.

O cadinho com a fibra em detergente ácido foi colocado em bandeja de vidro pyrex, contendo uma camada de 3 cm de altura de água. Foram, então, adicionados 30 mL de solução 2:1 contendo solução de KMnO₄ 0,3 mol L⁻¹ e solução-tampão pH 2,5, de modo que o nível de água na bandeja fosse o mesmo da solução nos cadinho. Após agitação, foi feita a filtração por sucção a vácuo. O procedimento de oxidação foi repetido, obtendo-se coloração púrpura durante todo o tempo de oxidação. O cadinho foi novamente succionado a vácuo e colocado em bandeja, com água, sendo adicionado, em seguida, 30 mL de solução de desmineralização (H₂C₂O₄ e HCl), para que a fibra ficasse com coloração amarela. O cadinho foi lavado com etanol. O teor de lignina foi calculado pela diferença de peso da fibra em detergente ácido.

O cadinho foi incinerado por 2 horas, a 500°C, em mufla, resfriado em dessecador e pesado. A porcentagem de celulose foi calculada pela diferença nas pesagens antes e após a incineração.

Carbono orgânico (método de Chaminade)

Amostras de 0,1 g cada, do vermicomposto seco a 60°C, foram transferidas para um erlenmeyer de 500 mL com 20 mL de solução de KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹. Após ferver por 10

minutos, juntou-se 10 mL de solução de H₂SO₄ a 20% e 20 mL de solução de H₂C₂O₄ 0,05 mol L⁻¹, e titulou-se com solução de KMnO₄ 0,02 mol L⁻¹, segundo procedimento descrito na literatura¹⁷.

Cinzas

Amostras de 100 g do vermicomposto seco ao ar, foram calcinadas por 2 horas 800°C. Por diferença de peso antes e após a calcinação, determinou-se o teor de cinzas.

Umidade

O teor de umidade da amostra do vermicomposto foi determinado pela diferença de peso antes e depois da secagem em estufa, durante 24 horas, a 60°C, segundo procedimento descrito na literatura¹⁸.

Nitrogênio total

O nitrogênio total foi determinado pelo método de Kjeldahl¹⁹⁻²¹. Pesou-se 200 mg de amostra do vermicomposto seco ao ar e introduziu-se em balão de Kjeldahl de 100 mL. Adicionou-se, a seguir, 5 g de uma mistura digestora (100 partes de K₂SO₄, 1 parte de CuSO₄ e 0,8 parte de Se metálico) e mais 5 mL de H₂SO₄ concentrado. O balão foi aquecido em chapa digestora a 400°C, por 1h30, até que o seu conteúdo ficasse límpido. Resfriou-se e diluiu-se com 15 mL de água destilada. O conjunto de destilação foi, então, transferido para o tubo do aparelho de Kjeldahl e adicionou-se 10 mL de solução de NaOH (1:1). A um erlenmeyer de 250 mL, foram adicionados 10 mL de H₃BO₄ a 4%, mais três gotas de indicador vermelho de metila a 0,2%, adaptando-se ao conjunto de destilação, para receber o gás amoníaco. Destilou-se o conteúdo, até a viragem do indicador de vermelho para verde, e titulou-se com solução de HCl 0,02 mol L⁻¹, até a viragem para o vermelho novamente.

Capacidade de troca catiônica (CTC), método das bases trocáveis

A CTC da amostra de vermicomposto foi feita no material seco ao ar, em 7,5 g, segundo o método de extração com solução de KCl 1 mol L⁻¹ ou em 10 g, com solução de HCl 0,05 mol L⁻¹, conforme descrito na literatura²².

Acidez trocável

No sobrenadante proveniente da determinação da CTC com solução de KCl 1 mol L⁻¹, obteve-se a acidez trocável (H⁺ + Al³⁺) por titulação com solução de NaOH 0,025 mol L⁻¹, segundo o procedimento de Alvarez²³.

pH

O pH foi determinado em solução saturada 1:2,5 da amostra do vermicomposto seco ao ar, com água deionizada, após repouso por 1 hora e filtração²⁴.

Determinação de metais

Transferiu-se porções de 50 mg do vermicomposto seco ao ar para béqueres de 250 mL, juntamente com 5 mL de HNO₃ concentrado, os quais foram levados, em seguida, para uma chapa aquecedora a 200°C. Após secagem, adicionou-se 10 mL de H₂ClO₄ concentrado, secando as misturas novamente, sem calcinar. A operação foi repetida por duas vezes. Após a destruição das amostras, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado, deixando secar novamente. Finalmente, adicionou-se 10 mL de HNO₃ concentrado, deixando, dessa vez, as misturas evaporarem até a metade dos volumes das soluções

iniciais. Transferiu-se as soluções para balões volumétricos de 25 mL e aferiu-se os volumes com água deionizada.

Análise infravermelho

Obteve-se os espectros de infravermelho das substâncias húmicas com pastilhas preparadas com 100 mg de KBr pulverizado e seco a 110°C, e 1 mg de húmus de vermicomposto seco a 60°C, por 4 horas²⁵.

Análise térmica diferencial (ATD)

Caracterizou-se as amostras do vermicomposto seco ao ar por análise térmica diferencial (ATD), correndo-se o termograma a uma taxa constante de aquecimento de 20°C min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 0 a 650°C, conforme descrito na literatura²⁶.

Adsorção de cádmio e chumbo por sítios do vermicomposto

Efeito da quantidade do metal adicionado sobre sua concentração em solução

Transferiu-se alíquotas de 10 mL da suspensão do vermicomposto seco ao ar para tubos de centrífuga de 50 mL, às quais foram adicionados, de cada vez, ora 3 mL, ora 6 mL, ora 10 mL de solução 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de cádmio ou chumbo. Ajustou-se o pH das suspensões para 5,5 com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Completou-se o volume do tubo para 30 mL com água deionizada. Após agitação, durante 15 horas, à temperatura ambiente (20±2°C), a suspensão foi centrifugada a 3000 rpm, durante 30 minutos. Lavou-se o resíduo três vezes com água deionizada, centrifugou-se, novamente, após cada lavagem e completou-se o volume para 50 mL. Determinou-se as concentrações de cádmio e chumbo em solução. Da mesma forma, procedeu-se a uma prova em branco (adaptado da literatura²⁷).

Oxidação destrutiva

Levou-se uma porção de 5 mg de amostra do vermicomposto seco ao ar a um tubo de centrífuga de polietileno. Adicionou-se 10 mL de solução dos metais Cd e Pb 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹, até atingir pH 7,0, separadamente. Agitou-se por 18 horas e filtrou-se. Diluiu-se o filtrado a 100 mL e determinou-se a concentração do metal. Lavou-se o resíduo com solução de HNO₃ a 1% (v/v). Adicionou-se 5 mL de H₂O₂ a 30% (p/v). Após filtração, diluiu-se a solução a 50 mL com água deionizada e determinou-se as concentrações dos metais (adaptado da literatura²⁷).

Efeito do tempo de adsorção sobre a concentração de cádmio e chumbo em solução

Transferiu-se 10 mL da suspensão do vermicomposto seco ao ar (pH 4,0) para tubos de centrífuga de 50 mL e adicionou-se 10 mL de solução 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de cádmio ou zinco, ajustando o pH das suspensões para 7,0, com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Promoveu-se agitações em intervalos de 2 horas. Após a etapa de filtração, determinou-se a concentração dos metais. Realizou-se uma prova em branco.

Efeito do pH sobre a concentração de cádmio e chumbo em solução

Transferiu-se alíquotas de 10 mL de suspensão do vermicomposto seco ao ar (pH 4,0) para tubos de centrífuga de 50 mL de capacidade. A esses volumes adicionou-se, isoladamente e na forma de nitratos, 10 mL de solução 5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ de cádmio ou zinco e volumes variáveis de NaOH 0,01 mol L⁻¹, necessários ao ajuste de pH na faixa de 4,25 a

10,0. Procedeu-se de forma semelhante ao item do efeito da quantidade do metal adicionado sobre sua concentração em solução, como descrito anteriormente, na continuação da confecção deste experimento. Realizou-se uma prova em branco (adaptado da literatura^{27,28}).

Efeito da competição da cádmio e chumbo em solução por sítios ativos de adsorção do vermicomposto

Nesta série de experimentos, avaliou-se a competitividade de íons metálicos pelos sítios de troca das moléculas dos vermicompostos. Adicionou-se, seguidamente, a 10 mL de suspensão de vermicomposto de esterco bovino, seco ao ar (pH 4,0), 2,5 mL de soluções 2 x 10⁻³ mol L⁻¹ de cádmio e chumbo, na forma de nitratos, ajustando o pH das suspensões ao pH de adsorção máxima para cada metal, como obtido no item anterior. Procedeu-se de forma semelhante ao item do efeito da quantidade do metal adicionado sobre sua concentração em solução, como descrito anteriormente, na continuação da confecção deste experimento. Realizou-se prova em branco (adaptado da literatura²⁷⁻²⁹).

Aparelhagem e determinações

Para leituras de pH foi utilizado potenciômetro da Tecnow, modelo IRIS 7, digital, equipado com eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de prata-cloreto de prata, combinados.

As concentrações de Cd, Pb, Mn, Cu, Zn, Mg, Fe e Ca foram avaliadas em espectrofotômetro de absorção atômica Carl Zeiss Jena, modelo AAS3, equipado com corretor de absorção de fundo, por aspiração direta das soluções aquosas em chama ar-acetileno. O elemento K foi determinado por fotometria de chama neste mesmo equipamento.

Os espectros de infravermelho das substâncias húmicas do vermicomposto foram obtidos em espectrofotômetro de infravermelho, marca Perkin-Elmer, modelo 727B.

Os termogramas foram obtidos em aparelho de análise térmica diferencial Rigaku Derivative-TG DTA Temperature Controller, acoplado a Rigaku TG Unit-Thermoslex e a Atmosphere Control Unit.

Reagentes

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, de marca Merck ou equivalente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Há mais de 200 anos, pesquisadores vêm estudando as substâncias húmicas e apresentando teorias a respeito de sua formação, suas características e seus modelos de estrutura²⁵. Entretanto, há poucas publicações referentes à composição e possivelmente nenhuma referente ao comportamento de vermicompostos na adsorção competitiva de metais pesados, não existindo, assim, padronização adequada. Por esse motivo, muitos dos resultados obtidos no presente trabalho devem ser julgados, por falta de parâmetros, de modo empírico.

A composição química de vermicomposto, obtido a partir de esterco fresco de vaca, utilizando *Eisenia foetida*, e de composto obtido a partir desse mesmo resíduo, após 12 semanas³⁰, é apresentada na tabela 1. Observa-se relativamente elevada porcentagem de matéria orgânica, tal como previsto para materiais compostados. Este resultado confirma que os vermicompostos representam uma importante fonte de matéria orgânica para o solo. A fração orgânica desses compostos contribui para mais de 50% do peso total, incluindo componentes quimicamente definidos, como, por exemplo, alcanos, ácidos graxos, polissacarídeos etc. e ácidos húmicos, que representam 4 a 17% do peso total³¹.

Tabela 1. Composição química de vermicomposto e composto, obtidos a partir de esterco de vaca.

| Características ^a | Vermicomposto | Composto |
|---|---------------|----------|
| Matéria Orgânica (%) | 47,7 | 71,2 |
| Cinzas (%) | 52,3 | 28,8 |
| C oxidável (%) | 13,5 | 26,9 |
| N total (%) | 1,5 | 2,2 |
| Relação C/N | 9,0 | 12,2 |
| Ácidos húmicos (%) | 18,6 | 14,1 |
| Ácidos fúlvicos (%) | 2,3 | 7,7 |
| CTC (cmol _c kg ⁻¹) | 60,8 | 45,5 |

^a Expressas em matéria seca.

Foram realizados estudos sobre os teores de lignina (de 6,55 a 17,10%) e celulose (de 4,90 a 31,50%) em compostos orgânicos de lixo urbano, sendo esses resultados relacionados com o tempo de maturação e serviram de base para concluir que quanto maior o tempo, maiores foram os teores observados¹⁶. O vermicomposto de esterco bovino analisado apresentou teores de lignina e celulose compatíveis com esses resultados (Tabela 2).

Dentre os diversos métodos propostos para a determinação de carbono orgânico³², o método de Chaminade¹⁷ tem sido considerado o mais apropriado, pois esse método, além de permitir expressar o resultado em mg de ácido húmicos por 100 g de material analisado, permite a obtenção de dados com consideráveis valores de precisão e exatidão³³. Os dados obtidos referentes ao teor de carbono orgânico são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Características físicas e químicas de vermicomposto de esterco bovino.

| Componente | Porcentagem ± DP ^b |
|--|-------------------------------|
| Celulose ^a | 5,8 ± 0,40 |
| Carbono orgânico (método de Chaminade) | 17,4 ± 0,10 |
| Carbono orgânico (método da diferença de peso) | |
| Fração | |
| Humina | 41,7 ± 0,08 |
| Ácido húmico | 06,1 ± 0,08 |
| Ácido fúlvico | 05,8 ± 0,09 |
| Ác.fúlvicos/humina (mét. da diferença de peso) | 0,1 ± 0,00 |
| Cinzas | 47,3 ± 3,79 |
| Umidade | 36,4 ± 2,64 |
| Nitrogênio ^a | 1,1 ± 0,07 |

^aMédia de três repetições; as demais de cinco repetições.

^bDesvio Padrão.

As características analíticas de vermicomposto de esterco bovino são mostradas na tabela 3. A CTC, teoricamente, pode ser definida como a quantidade de cátions que um solo ou um material de solo pode reter nas suas cargas negativas. A CTC efetiva resulta da soma das bases trocáveis mais a acidez trocável. Entende-se como bases trocáveis de interesse, na maioria dos solos, os cátions Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺ e Na⁺; a acidez trocável é desenvolvida pelo fato de os íons H⁺ e Al³⁺ adsorvidos nos sítios de troca das cargas negativas serem extraídos da solução, pela alta concentração de potássio do KCl, sal neutro não-tampado. O alumínio é hidrolisado, gerando ácido, que é dosado por neutralização com uma base. O valor

Tabela 3. Características analíticas de vermicomposto de esterco bovino.

| Características | Valor |
|---|-------|
| CTC efetiva (cmol _c kg ⁻¹) | 249,9 |
| pH em água (1:2,5) | 7,7 |

de CTC determinado encontra-se nos parâmetros descritos na literatura¹⁸, para húmus (200-400 cmol_c kg⁻¹). O valor de pH também está na tabela 3.

A comparação entre os constituintes minerais de vermicomposto de esterco bovino (Tabela 4) e os expostos na literatura¹⁸ demonstra que as porcentagens de magnésio, potássio e cálcio estão abaixo das faixas normalmente encontradas para fertilizantes orgânicos, ou seja, 0,6-1,2%; 0,5-1,5%; e 1,5-3,0%, respectivamente. Por outro lado, os resultados observados para manganês e cobre encontram-se em quantidades semelhantes, enquanto zinco, em quantidades oito vezes maior, e ferro, três vezes menor, quando comparados com a literatura disponível³¹. Segundo ainda a literatura³¹, o conteúdo de cobre e ferro em cinzas da fração ácidos húmicos de vermicomposto é relativamente alto, pelo fato de esses elementos formarem complexos mais estáveis. O conteúdo de metal pesado tóxico mostra que o chumbo encontra-se em quantidade traço, enquanto que outros autores³¹ o descrevem na concentração de 31 mg kg⁻¹, e o cádmio, em concentração cinco vezes menor do que a descrita no presente trabalho, demonstrando que o vermicomposto analisado encontra-se contaminado por esse elemento.

Tabela 4. Constituintes minerais de vermicomposto de esterco bovino.

| Constituinte | Porcentagem ± DP ^a |
|--------------------|-------------------------------|
| Macroconstituintes | |
| Mg | 0,44 ± 0,06 |
| K | 0,020 ± 0,0003 |
| Ca | 1,22 ± 0,15 |
| Micronutrientes | |
| Mn | 0,050 ± 0,005 |
| Cu | 0,030 ± 0,005 |
| Fe | 2,36 ± 0,22 |
| Zn | 0,050 ± 0,004 |
| Metais pesados | |
| Pb | ND ^b |
| Cd | 0,0010 ± 0,0004 |

^aMédia de cinco determinações ± Desvio Padrão. ^bNão Detectável.

O espectro de infravermelho (Fig. 1) apresenta bandas largas, com regiões de cada grupo funcional indefinidas, comuns nos espectros de infravermelho das substâncias húmicas, o que pode ser atribuído à superposição de absorções individuais²⁵. Na região de 3400 - 3500 cm⁻¹, a banda larga pode ser atribuída ao estiramento da ligação OH, por ponte de hidrogênio³⁴. As bandas na região de 2900 cm⁻¹ são atribuídas à ligação C-H de hidrocarbonetos alifáticos e, consequentemente, em 1400 e 1380 cm⁻¹, à deformação angular da ligação C-H alifático nessa região. A absorção da ligação C-H aromático, que ocorre frequentemente acima de 3000 cm⁻¹, provavelmente foi mascarada por uma banda larga, resultante do estiramento da ligação C=O, ou, então, por causa dos substituintes nos anéis aromáticos³⁵. Um pico de absorção de intensidade pronunciada em torno de 1700 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento da ligação C=O de grupos carboxílicos ou de cetonas³⁶. Quando a substância foi convertida em sal, o pico diminuiu consideravelmente, evidenciando que a maior

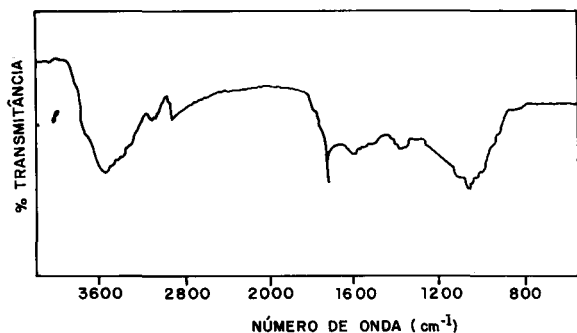


Figura 1. Espectro de infravermelho de fração húmica de vermicomposto de esterco bovino.

parte da absorção foi causada pelo estiramento da ligação C=O do grupo carboxila. A absorção na região de 1630-1600 cm^{-1} é normalmente atribuída à vibração que envolve estiramento das ligações C=C de anel aromático³⁷, podendo, também, ser atribuída a ligações duplas de alcenos conjugados ou a ligações C=O de quinonas, que absorvem em frequência menores, quando ligadas por ponte de hidrogênio, sendo que o normal é a absorção em torno de 1620 cm^{-1} . A absorção na região de 1050-1080 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação axial da ligação C-O dos grupos carboxílicos e, ou, cetonas³⁸.

As amostras de vermicomposto de esterco bovino, quando submetidas à ATD (análise térmica diferencial), apresentam um pico exotérmico com acentuada intensidade a 362°C (Fig. 2), o que sugere a presença do grupo de matéria orgânica²⁶.

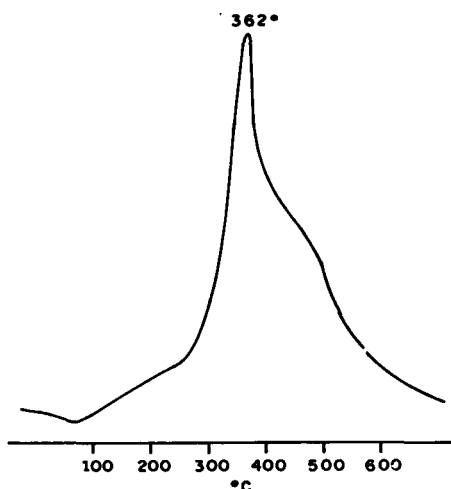


Figura 2. Termograma de vermicomposto de esterco bovino.

Com o objetivo de estudar o comportamento dos vermicompostos em adsorver metais, tendo em vista os resultados das análises de caracterização, procedeu-se à verificação do efeito da concentração inicial sobre os níveis de cádmio e chumbo, em pH 5,5, isoladamente. Os resultados obtidos (Tabela 5) demonstraram que os íons Pb^{2+} foram consideravelmente removidos (acima de 65%) de suas soluções 5,0 $\times 10^{-5}$ mol L^{-1} , 1,0 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1} e 1,7 $\times 10^{-4}$ mol L^{-1} . Resultados semelhantes foram encontrados para ácidos húmicos extraídos de Latossolo²⁷. A faixa de porcentagem de adsorção de cádmio variou entre 30,3 a 47,8%.

Em um estudo de adsorção de metais por solos de planície da Costa Atlântica, foi relatado que, em solos com teor de matéria orgânica inferior a 20 g kg^{-1} , a quantidade de metal retido dispõe-se na ordem $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd}$, mas em solos

Tabela 5. Efeito da concentração inicial, em porcentagem adsorvida, sobre os níveis de Cd e Pb, na presença de vermicomposto de esterco bovino, em pH 5,5.

| Metal | Concentração inicial (mol $\text{L}^{-1} \cdot 10^{-5}$) | Porcentagem adsorvida \pm DP ^a |
|-------|---|---|
| Cd | 5,0 | 30,3 \pm 0,02 |
| | 10,0 | 35,6 \pm 0,02 |
| | 16,7 | 47,8 \pm 0,01 |
| Pb | 5,0 | 65,0 \pm 0,05 |
| | 10,0 | 86,3 \pm 0,04 |
| | 16,6 | 91,0 \pm 0,02 |

^aMédia de cinco repetições \pm Desvio Padrão.

com teores altos de matéria orgânica, a adsorção do cádmio foi maior que a do zinco³⁹. No vermicomposto estudado, com 456 g kg^{-1} de matéria orgânica a ordem encontrada foi $\text{Cd} > \text{Pb}$. Ao analisar as porcentagens extraídas no presente trabalho (Tabela 6), verifica-se a não-totalização de 100%. Tal observação pode ser atribuída ao fato de o material analisado, além dos sítios de adsorção em razão da matéria orgânica, apresentar, também, sítios provenientes dos argilo-minerais (caulinita e outros), responsáveis pela adsorção de metais, como chumbo e cádmio⁴⁰. O uso de água oxigenada como oxidante da matéria orgânica deve ser cauteloso, visto que problemas de natureza analítica podem ocorrer, já que nem toda a matéria orgânica pode ser oxidada e a formação de ácidos oxálicos deve ser considerada, conduzida a formação de oxalato de chumbo⁴¹. Além de H_2O_2 , outros componentes afetam a adsorção de metais. A literatura⁴² descreve a adsorção de cádmio em óxido de ferro sintetizado, mesmo a valores abaixo do ponto de carga zero, atribuindo a retenção de zinco, na forma não-trocável, não à carga permanente das argilas ou à complexação com a matéria orgânica, mas aos óxidos hidratados de alumínio, ferro ou manganês. Em vários estudos relacionados⁴², é mencionado que a adsorção do cádmio pode ser atribuída a presença de íons competidores como Ca^{2+} , o mesmo não sendo observado para o cobre, que se retém à matéria orgânica, formando complexos Cu-MO. Em outros estudos, relacionou a adsorção do cádmio com argilas, matéria orgânica, pH, CTC e bases trocáveis.

Tabela 6. Porcentagem extraída de Cd e Pb de vermicomposto de esterco bovino, após oxidação destrutiva.

| Metal | Concentração do íon metálico antes da oxidação (mol $\text{L}^{-1} \cdot 10^{-4}$) | Porcentagem extraída \pm DP ^a |
|-------|---|--|
| Cd | 4,8 | 95,1 \pm 0,00 |
| Pb | 4,0 | 79,8 \pm 0,06 |

^aMédia de cinco repetições \pm Desvio Padrão.

Quanto ao chumbo, o autor correlacionou-o com o total de bases trocáveis, não sendo a matéria orgânica significativamente a responsável. Outros autores³⁹ estabeleceram a série de afinidade de metais pesados pelos componentes do solo, de forma que para óxidos de alumínio, goethita, óxido de ferro amorfo e ácidos húmicos (pH 4 - 6) a série é $\text{Pb} > \text{Cd}$.

A velocidade de adsorção de metais pesados em solução depende de vários fatores. Os mais importantes são: tamanho e estrutura das moléculas adsorvidas, natureza e porosidade do adsorvente. Por meio do estudo da cinética do processo de adsorção, pode-se tirar conclusões importantes acerca dos mecanismos de adsorção, por exemplo, o acompanhamento de reações com o tempo de adsorção de fosfatos, em amostras de solo tem sido descrito na literatura⁴³. O vermicomposto de esterco bovino analisado demonstrou que o tempo ideal em que

a adsorção é máxima para o cádmio é de 16 horas, dentro do intervalo de tempo selecionado, e para o chumbo, o tempo praticamente não interferiu na porcentagem adsorvida, como demonstrado na figura 3.

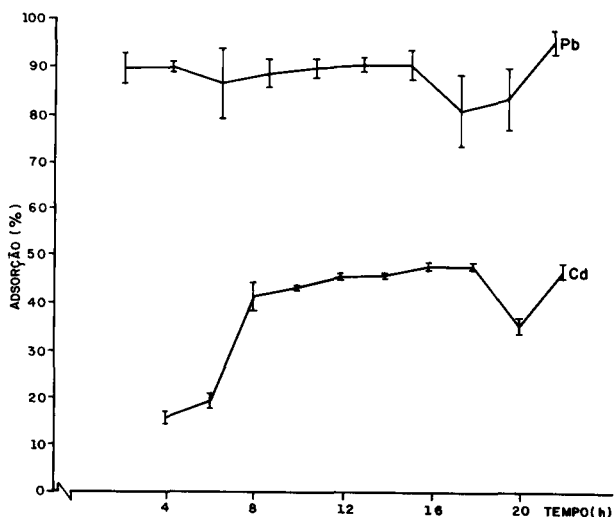


Figura 3. Efeito do tempo sobre a porcentagem adsorvida de Pb e Cd, em vermicomposto de esterco bovino, em pH 7,0.

Os sítios de troca da matéria orgânica do solo são dependentes do pH⁴⁴. Resultados descritos na literatura⁴⁵ indicaram que a contribuição média relativa da matéria orgânica para a CTC total de solos de Wisconsin (USA) aumentou com o pH, atingindo 45% em pH 8,0, e sofreu pouca variação entre pH 5,0 e 6,0. Entre pH 2,5 e 8,0, a CTC da matéria orgânica aumentou pelo fator de seis unidades, enquanto da argila dos mesmos solos aumentou pelo fator 1,7. Estes fatores confirmam o caráter altamente dependente do pH na CTC da matéria orgânica do solo. Alguns autores²⁹ descreveram, entre outros fatores, a dependência do pH na capacidade adsorviva de íons Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ por suspensões de ácidos húmicos. Para esses autores, mesmo em concentrações hidrogeniônicas elevadas, os ácidos húmicos têm propriedades de adsorver íons Cd²⁺ e Cu²⁺. Amostras de vermicomposto de esterco bovino, quando submetidas a variações de pH entre 4,25 e 10,0, demonstraram um comportamento bastante diversificado quanto à capacidade de retenção dos íons Cd²⁺ e Pb²⁺ (Fig. 4). O cádmio demonstrou alteração na porcentagem de adsorção, 44 a 57,4%, quando o pH variou de 4,25 a 7,5. Talvez em razão da solubilidade da matéria orgânica, após o pH 7,5, a porcentagem de adsorção diminuiu até cerca de 49%, permanecendo, depois, praticamente constante, até pH 10,0. O chumbo não apresentou variações consideráveis durante todo o intervalo testado de pH, mantendo a porcentagem de adsorção sempre acima de 88,7%.

Não se conhece, até o momento, trabalhos publicados a respeito da adsorção competitiva de metais pesados por vermicomposto. O estudo da competição entre metais por sítios de adsorção de solos tem sido descrito na literatura⁴⁶. Como foi constatado que vermicomposto assemelha-se estruturalmente ao solo, muitas das informações podem servir como base para a explicação de várias observações no presente trabalho. Foi constatado⁴⁶ que o cádmio não deve ser avaliado isolado da presença de outros metais, principalmente do zinco. Este compete efetivamente com o cádmio pelos sítios de adsorção do solo, diminuindo o coeficiente de distribuição (concentração de cádmio dissolvido), pelo aumento da concentração de zinco. Outras duas séries de metais foram também avaliadas na presença de cádmio: níquel, cobalto e zinco; e cromo, cobre e

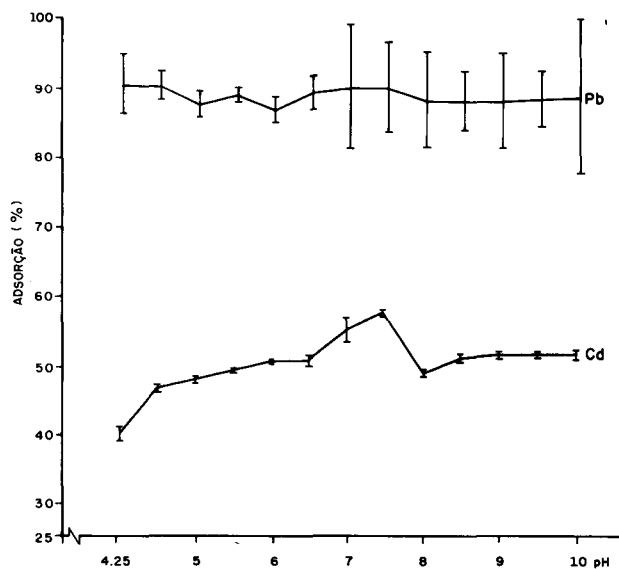


Figura 4. Efeito do pH sobre a porcentagem adsorvida de Pb e Cd, em vermicomposto de esterco bovino.

chumbo. Verificou-se que as duas séries reduzem efetivamente a sorção do cádmio pelo solo. A competição foi justificada pela redução drástica do coeficiente de distribuição do cádmio (2 a 14 vezes), nas condições estudadas.

Neste trabalho, submeteu-se amostras de vermicomposto de esterco bovino à adsorção competitiva de metais pesados, de modo que os dois elementos estudados (Cd e Pb) foram combinados 4 vezes, em seus pH de adsorção máxima.

A porcentagem de adsorção do Cd foi de 57,4% em seu pH de adsorção máxima (pH 7,5), enquanto que a de Pb foi de 90,6% em seu pH de adsorção máxima escolhido (pH 5,5) quando presentes isoladamente em solução (Tabela 7).

A quantidade de cádmio adsorvida em pH 7,8 98 ± 18 em vermicomposto não foi fortemente influenciada na presença do elemento chumbo. O valor de sua adsorção caiu para 42,0% na presença de Pb. Mesmo com a redução do pH de 7,5 para 5,5 (pH de adsorção máxima do Pb), esta competição não foi intensificada, em relação a presença de somente cádmio em solução (Tabela 7).

A retenção de chumbo em pH 5,5 sofreu pouca alteração quando submetida à competição com o cádmio, embora tenha sido observado um pequeno desfavorecimento à sua adsorção, com redução de 90,6% para 88,2% (Tabela 7).

CONCLUSÕES

Estudando vermicomposto de esterco bovino, pôde-se constatar que sua composição química, além de sugerir o uso na

Tabela 7. Competição de Cd e Pb, em porcentagem adsorvida, pelos sítios de ligação de vermicomposto de esterco bovino, em valores de pH de adsorção máxima.

| Metal | Adsorção | |
|--------------------|--|---|
| | pH 7,5 ^a Porcentagem \pm DP ^c | pH 5,5 ^b Porcentagem \pm DP |
| Cd | 57,4 \pm 0,31 | 47,3 \pm 0,28 |
| Cd+Pb ^d | 42 \pm 0,64 | 39,9 \pm 17,67 |
| Pb | 91,0 \pm 4,38 | 90,6 \pm 0,98 |
| Pb+Cd ^e | 85,4 \pm 2,51 | 88,2 \pm 40,30 |

^apH de adsorção máxima do cádmio. ^bpH de adsorção máxima do chumbo. ^cMédia de cinco repetições \pm Desvio Padrão. ^dCd seguido por Pb. ^ePb seguido por Cd.

agricultura como fonte de nutrientes, da mesma forma como já descrito na literatura, possui grandes quantidades de matéria orgânica e, conseqüentemente, de substâncias húmicas e argilo-minerais, que apresentam alta capacidade de retenção de metais pesados e, assim, poderão ser utilizadas em processo de controle ambiental. A partir do conhecimento da composição de um determinado efluente industrial, deverá ser possível estabelecer as condições ótimas de retenção de cada poluente metálico.

Por meio do estudo sobre as condições ideais de utilização do material, em retenção dos metais cádmio e chumbo, constatou-se que o vermicomposto pesquisado necessitou de 16 horas de contato com o cádmio para atingir a retenção máxima enquanto que o tempo não interferiu na porcentagem adsorvida de chumbo.

Verificando a influência do pH na adsorção de metais por sítios de ligação de vermicomposto, observou-se que na faixa de pH 4,5 a 10,0, para o cádmio, o pH de adsorção máxima foi 7,5, enquanto que para o chumbo foi 5,5.

Na adsorção competitiva constatou-se que o cádmio em pH 7,5 (pH de adsorção máxima) teve sua adsorção pouco influenciada pela presença do chumbo, enquanto que este elemento também não sofreu alteração significativa na adsorção, quando em presença de cádmio, em seu pH de adsorção máxima (pH 5,5).

Conclui-se, deste modo, que o vermicomposto de esterco bovino pode ser empregado como adsorvente de metais pesados, quando isolados, na ausência de competidores, apresentando uma eficiência na ordem: Pb (90,6% em pH 5,5) > Cd (57,4% em pH 7,5). Quando competindo com outros elementos entre si, deve-se observar as peculiaridades do estudo realizado e as características do substrato.

AGRADECIMENTO

À CAPES pela concessão de uma bolsa a Soraida Sozzi Miguel Lamim no curso de Mestrado em Agroquímica do Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

REFERÊNCIAS

- Gibbs, R. J.; *Geol. Soc. Am. Bull.* **1977**, *88*, 829.
- Preer, J. R.; Murchison, Jr., G. B.; *Environ. Poll.* **1986**, *12*, 1.
- Jordão, C. P.; Pereira, J. L.; Gouvea, L. C.; Pereira, J. C.; Brune, W.; *Geochim. Bras.* **1990**, *4*, 9.
- Petruzzelli, G.; Szymura, I.; Lubrano, L.; Pezzarossa, B.; *Environ. Technol. Letter* **1989**, *10*, 521.
- Sanchez, I.; Lee, G. F.; *Water Res.* **1973**, *7*, 587.
- Stoker, H. S.; Seager, SIL.; *Environmental Chemistry: Air and Water Pollution*; Scott, Foresman and Company; Illinois, 1976.
- Fuge, R.; James, K. H.; *Mar. Poll. Bull.* **1974**, *5*, 9.
- Jordão, C. P.; Tese de Doutorado; University of Bristol; Inglaterra, 1983.
- Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1982.
- Rashid, M. A.; *Chem. Geol.* **1974**, *13*, 115.
- Alloway, B. J. In *Heavy Metals in Soils*; Alloway, B. J., Ed.; Blackie Academic & Professional; Glasgow, 1993.
- Aquino, A. M.; Almeida, D. L.; Silva, V. F.; Comunicado Técnico, 8; Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo; Rio de Janeiro, 1992.
- Ferruzzi, C.; *Manual de Lombricultura*; Ediciones Mundi-Prensa; Madri, 1986.
- Guy, R. D.; Chakrabarti, C. L.; *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 2600.
- Kononova, M. M.; *Soil Organic Matter*; Pergamon Press; Oxford, 1966.
- Villani F. T.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1993.
- Pochon, J.; Tardieux, P.; *Techniques d'analyse en Microbiologie du Sol*; Éditions de la Tourelle; Paris, 1962.
- Kiehl, E. J.; *Fertilizantes Orgânicos*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1985; 70,71.
- Havilagh, J.; *Laboratory Practice* **1977**, 545.
- Ohlweiler, O. A.; *Química Analítica Quantitativa*; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro, 1981.
- Silva, D. J.; *Análise de Alimentos (Métodos Químicos e Biológicos)*; UFV; Viçosa, 1960.
- Embrapa; *Manual de Métodos de Análise do Solo*; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Rio de Janeiro, 1979.
- Alvarez, V. H.; Comunicação pessoal; UFV; Viçosa, 1992.
- Vettori, L.; *Métodos de Análise do Solo*; Ministério da Agricultura (Boletim Técnico 7); Brasília, 1969.
- Poppi, N. R.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 281.
- Franco, I. A. L.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1991.
- Siqueira, R. N. B.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1988.
- Jordão, C. P.; Costa, E. D.; Brune, W.; Goulart, A. T.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 517.
- Jordão, C. P.; Siqueira, R. N. B.; Goulart, A. T.; Brune, W.; *Ci. Cult.* **1990**, *42*, 797.
- Albanell, E.; Plaixats, J.; Cabrero, T.; *Biol. Fertil. Soil* **1988**, *6*, 266.
- Senesi, N.; Hervas, L.; Mazuelos, C.; Jimenez, S.; *Sci. Total Environ.* **1989**, *81/82*, 543.
- Dias, L. E.; Juchs, I.; Ricci, M. S. F.; Alvarez, V. H.; *Rev. Bras. Ci. Solo*, **1991**, *15*, 157.
- Lamim, A. P. B.; Lamim, S. S. M.; Jordão, C. P.; Damasceno, R. N.; Encontro Nacional da Sociedade Brasileira de Química; Caxambu, MG, 1992, 15.
- Stevenson, F. J.; Goh, K. M.; *Soil Sci.* **1974**, *117*, 34.
- Silverstein, R. N.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*; Editora Guanabara Dois: São Paulo, 1979.
- Dyer, J. R.; *Aplicações da Espectroscopia de Adsorção aos Compostos Orgânicos*; Editora Edgar Blucher: São Paulo, 1969.
- Schnitzer, M.; *J. Soil Biochem.* **1971**, *2*, 60.
- Lamim, A. P. B.; Lamim, S. S. M.; Maria, E. J.; Jordão, C. P.; Reunião da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência; Recife, PE, 1993, 45.
- Elliott, H. A.; Liberati, M. R.; Huang, C. G.; *J. Environ. Qual.* **1986**, *15*, 214.
- Abd-Elfattah, A.; Wada, K.; *J. Soil Sci.* **1981**, *32*, 271.
- Siqueira, R. N. B.; Jordão, C. P.; Goulart, A. T.; Brune, W.; *Quím. Nova* **1989**, *12*, 9.
- King, L. D.; *J. Environ. Qual.* **1988**, *17*, 239.
- Reis, C.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1992.
- Costa, E. D.; Dissertação de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1991.
- Helling, C. S.; Chester, G.; Corey, R. B.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **1964**, *28*, 517.
- Christensen, T. H.; *Water, Air Soil Pollut.* **1987**, *324*, 293.