

## CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICA DE VERMICOMPOSTO E AVALIAÇÃO DE SUA CAPACIDADE EM ADSORVER COBRE E ZINCO

Soraida Sozzi Miguel Lamim

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

Cláudio Pereira Jordão, Walter Brune, José Luiz Pereira e Carlos Roberto Bellato

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

Recebido em 24/4/97; aceito em 29/9/97

**PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF VERMICOMPOST FROM BOVINE MANURE AND EVALUATION OF COMPETITIVE RETENTION OF COPPER AND ZINC.** The physical and chemical characterization of vermicompost from bovine manure has been studied. It was examined the pH and cation exchangeable capacity (CEC), organic matter content, electric conductivity and elementary and XRD analyses, among other characteristics. The vermicompost was then applied to the retention and competition of metal micronutrients and pollutants (Cu and Zn) from metal nitrate solutions. The retention was affected by both the pH and adsorption time, while the competitive character of these metals for the substrate was relevant to each pH examined.

**Keywords:** heavy metals; vermicompost; copper and zinc competition.

## INTRODUÇÃO

A transformação da matéria orgânica, resultante da ação combinada de minhocas e da microflora que vive em seu trato digestivo, é definida como vermicompostagem. Embora a compostagem de resíduos orgânicos seja uma prática antiga, a vermicompostagem foi desenvolvida a partir de pesquisas mais recentes, realizadas por programas de manejo de minhocas, em Rothamstead (Inglaterra), no período de 1940 a 1950. Após 1970, os pesquisadores engajaram-se no estudo do potencial das minhocas para conversão de resíduos orgânicos em uma forma mais estabilizada de matéria orgânica<sup>1</sup>. O interesse em vermicompostagem tem aumentado nesses últimos anos, em virtude da escassez de fertilizantes orgânicos naturais e também da necessidade de correção orgânica na maior parte dos solos do sul da Europa, que têm um conteúdo de carbono muito baixo, por causa das condições climáticas e do cultivo extensivo e milenar<sup>2</sup>.

A maioria dos produtores de vermicompostos utiliza a espécie *Eisenia foetida*, conhecida vulgarmente como minhoca Vermelha da Califórnia ou minhoca de esterco. Essa preferência deve-se à sua habilidade em converter resíduos orgânicos pouco decompostos em material estabilizado, à sua extraordinária proliferação e ao seu rápido crescimento. Em menor escala, *Lumbricus rubellus* e *Lumbricus terrestris*, igualmente conhecidas como minhocas de esterco, são também utilizadas na estabilização de resíduos orgânicos. Normalmente, as minhocas utilizadas na vermicompostagem são híbridas de *Eisenia* e *Lumbricus*, que a partir de uma dieta à base de solo, matéria orgânica como esterco bovino, areia e silte, produzem o vermicomposto<sup>1,3</sup>.

Por outro lado, os despejos compostados, assim como os despejos sólidos municipais e lodo dos esgotos, podem, entretanto, apresentar fontes latentes de poluentes, como por exemplo, produtos químicos tóxicos e metais pesados e podem, também, apresentar patógenos nos vermicompostos resultantes e nos tecidos das minhocas<sup>4</sup>. O incremento na concentração de metais no meio ambiente tem causado efeitos nocivos à saúde humana, à flora e à fauna<sup>5</sup>, por alteração do ciclo global desses metais. Isto pode ser evidenciado pelas concentrações desses elementos observadas nos principais reservatórios, como rios<sup>6,7</sup>, solos<sup>8</sup>, sedimentos<sup>9</sup>, material compostado de origem diversa<sup>10-12</sup>, lagos<sup>13</sup>, atmosfera<sup>14</sup> e estuários<sup>15</sup>.

O esterco bovino que passou pelo processo de vermicompostagem tem o seu conteúdo de matéria orgânica humificada (ácidos húmicos, fúlvicos e humina) acrescido em 30%<sup>16</sup>. Os ácidos húmicos e outras formas de matéria orgânica alteram a mobilidade geoquímica de íons metálicos e podem ser usados para removê-los da água por complexação<sup>17</sup>. Assim, os cátions metálicos, ao interagirem com moléculas húmicas, podem deslocar átomos de hidrogênio de seus grupamentos funcionais, resultando na formação de sais complexos<sup>18</sup>. Por outro lado, os minerais de argila presentes no solo são responsáveis pela retenção de metais, principalmente pela presença de carga elétrica de superfície<sup>19</sup>.

Com base nos fatos descritos, o presente trabalho tem como objetivo a caracterização química e física de vermicomposto de esterco bovino, para um melhor conhecimento dos fenômenos de adsorção competitiva dos metais cobre e zinco por seus sítios ativos. As características examinadas incluem, entre outras, a determinação do pH, sua capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica e análises elementar e de raios X.

## MATERIAL E MÉTODOS

## Coleta e tratamento inicial da amostra

As amostras de vermicomposto de esterco bovino foram coletadas 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, a amostra foi triturada em moinho de bola, a 15 rpm, durante 20 minutos, e passada em peneira de 80 mesh.

## Caracterização de vermicomposto

## Composição elementar

As porcentagens em peso dos elementos presentes no vermicomposto de esterco bovino, C, N, S e H foram determinadas

em analisador, utilizando detector de infravermelho para C e H, condutividade térmica para o N e combustão secundária para o S.

#### *Matéria orgânica e carbono orgânico*

O teor de matéria orgânica foi determinado por combustão da amostra de vermicomposto, em mufla, a 550 °C, durante 24 horas<sup>20</sup>. O teor de carbono orgânico foi calculado pela relação, teor de matéria orgânica /1,8.

#### *Hidrogênio trocável*

Uma amostra de 100 mg do vermicomposto foi transferida para um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 100 mL de solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Após filtrar a mistura, adicionou-se ao resíduo 50 mL de solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Após filtrar novamente, uma solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada para a titulação<sup>21</sup>.

#### *Acidez total*

A acidez total (carboxila + hidroxila fenólica e enólica) foi determinada em 50 mg de amostra do vermicomposto, a qual adicionou-se 20 mL de solução de hidróxido de bário 0,125 mol L<sup>-1</sup>, seguida de filtração da mistura e titulação potenciométrica até pH 8,4 com solução 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl<sup>19</sup>.

#### *Grupos carboxílicos*

Uma amostra de 50 mg do vermicomposto foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 10 mL de solução de acetato de cálcio 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Após filtrar a mistura, titulou-se potenciometricamente até pH 9,8 com solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaOH<sup>19</sup>.

#### *Capacidade de troca catiônica (CTC) potencial*

Para a determinação da CTC potencial (bases trocáveis + acidez potencial), a uma porção de 7,5 g do vermicomposto adicionou-se 150 mL de solução de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Agitou-se a mistura várias vezes ao dia. Após repouso durante uma noite, foram determinadas as quantidades de cálcio e magnésio liberados no sobrenadante. A outra porção de 10 g do vermicomposto adicionou-se 100 mL de solução de HCl 0,05 mol L<sup>-1</sup>. Agitou-se a mistura várias vezes ao dia. Após repouso durante uma noite, foram determinadas as quantidades de sódio e potássio no sobrenadante<sup>21</sup>. A outra porção de 10 g do vermicomposto, adicionou-se 150 mL de solução de acetato de cálcio 0,5 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0) e agitou-se durante 5 minutos por várias vezes ao dia. Esta etapa foi seguida da titulação do sobrenadante com solução 0,05 mol L<sup>-1</sup> de NaOH<sup>22</sup>.

#### *Análise granulométrica*

A análise granulométrica foi feita em 20 g do vermicomposto pelo método de pipeta<sup>22</sup>.

#### *pH*

O pH foi determinado em solução saturada 1:2,5 da amostra de vermicomposto com solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de KCl<sup>23</sup>.

#### *Condutividade elétrica*

A condutividade elétrica foi determinada em 100 mL de solução aquosa contendo 30 g do vermicomposto.

#### *Difração de raios X*

Obteve-se o difratograma do vermicomposto por exposição aos raios X em ângulos de 2 θ, de 4 a 40°, utilizando um tubo de radiação Cu-α (λ = 1,5405 Å), a 35 kV e 20 mA<sup>24</sup>.

## **Adsorção de cobre e zinco por sítios do vermicomposto**

### *Oxidação destrutiva*

De modo a verificar se os metais eram adsorvidos pelo vermicomposto, foi conduzido um experimento no qual alíquotas de soluções aquosas dos íons metálicos foram adicionadas a este material. Após filtração, o resíduo foi atacado com um forte oxidante. Assim, a porções de 5 mg de amostra do vermicomposto foram adicionadas alíquotas de 10 mL de solução dos íons metálicos Cu (4,5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) e Zn (4,9 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>), separadamente, e solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, até atingir pH 7,0. Após agitação por 18 horas, filtrou-se e determinou-se a concentração do metal. Ao resíduo adicionou-se 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a 30% (p/v). Após filtração, determinou-se as concentrações dos metais (adaptado da literatura<sup>25</sup>).

### *Efeito da quantidade do metal adicionado sobre sua concentração em solução*

A alíquotas de 10 mL da suspensão do vermicomposto em tubos de centrífuga de 50 mL foram adicionadas, de cada vez, ora 3 mL, 6 mL, ou 10 mL de solução 5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de cobre ou zinco. Ajustou-se o pH das suspensões para 5,5 com solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup> e o volume final 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. Em seguida, foram determinadas as concentrações de cobre e zinco em solução.

### *Efeito do tempo de adsorção sobre a concentração de cobre e zinco em solução*

Transferiu-se 10 mL da suspensão do vermicomposto (pH 4,0) para tubos de centrífuga de 50 mL e adicionou-se 10 mL de solução 5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de cobre ou zinco, ajustando o pH das suspensões para 7,0, com solução de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>. Após agitações em intervalos de 2 horas, filtrou-se e determinou-se a concentração dos metais.

### *Efeito do pH sobre a concentração de cobre e zinco em solução*

Transferiu-se 10 mL da suspensão do vermicomposto (pH 4,0) para tubos de centrífuga de 50 mL. A esses volumes adicionou-se, isoladamente e na forma de nitratos, 10 mL de solução 5 x 10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de cobre ou zinco e volumes variáveis de NaOH 0,01 mol L<sup>-1</sup>, 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 (adaptado da literatura<sup>26</sup>).

### *Efeito da competição de cobre e zinco 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 do vermicomposto. Adicionou-se à 10 mL de suspensão de vermicomposto (pH 4,0), 2,5 mL de solução 2 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de cobre ou zinco, na forma de nitrato, promovendo-se as combinações possíveis e 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, na continuação da confecção deste experimento (adaptado da literatura<sup>26,27</sup>).

### **Aparelhagem e determinações**

A análise elementar foi efetuada no analisador de C, H, S e N, modelo 785-600, e na balança Leco-250, modelo 9751-300. 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 cobre, zinco, cálcio e magnésio 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 acetileno. Os elementos sódio e potássio foram determinados por fotometria de chama neste mesmo equipamento.

A condutividade do vermicomposto foi medida em condutivímetro da Methrom, modelo E 527, com célula de condutividade de 1 cm. Os difratogramas foram obtidos em aparelho de raios X Rigaku Radiation Shield (Geigerslex).

### Reagentes

Os reagentes usados foram de grau analítico, de marca Merck ou equivalente, e ensaios em branco foram corridos em todos os experimentos para verificar qualquer contaminação.

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Há mais de 200 anos, pesquisadores vêm estudando as substâncias húmicas, apresentando teorias a respeito de sua formação, suas características e modelos de estrutura<sup>28</sup>. 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.

Os conteúdos de carbono, hidrogênio e oxigênio em ácidos húmicos de vermicompostos são descritos na literatura como sendo semelhantes aos registrados em ácidos húmicos de solo, enquanto os de nitrogênio e enxofre são mais elevados<sup>4</sup>. Os dados apresentados na tabela 1, para esses componentes, foram obtidos a partir de análise elementar. A relação atômica demonstrada na tabela 1 significa que o material é apropriado para ser adicionado ao solo como fertilizante, tendo em vista que o mesmo encontra-se no estado de adubo curado ou humificado (relação C/N = 14/1)<sup>20</sup>. A relação atômica H/C não sugere um alto grau de aromaticidade, ao contrário de valores encontrados na literatura<sup>4</sup>, em ácidos húmicos de diversos tipos de vermicompostos. Provavelmente, tal fato se deve ao grau de maturação do material analisado, em relação àquele descrito, já que essa variável não foi considerada em detalhes, no presente trabalho.

Porcentagens comuns de matéria orgânica, encontradas em vermicomposto obtido a partir de esterco fresco de vaca, utilizando *Eisenia foetida*, e de composto a partir desse mesmo resíduo, são 47,7 e 71,2 após 12 semanas<sup>29</sup>. O valor relativamente alto de matéria orgânica encontrado (45,6%) era previsto para materiais compostados (tabela 1). Estes resultados confirmam que vermicompostos representam uma importante fonte de matéria orgânica do 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 e ácidos húmicos, que representam 4 a 17% do peso total<sup>4</sup>.

As características analíticas de vermicomposto de esterco bovino, mostradas na tabela 1, estabelecem que o produto analisado apresenta valores de hidrogênio trocável, acidez total e grupos carboxílicos abaixo de valores citados na literatura<sup>30</sup>, ou seja, 620, 640 e 340 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses resultados provavelmente devem-se ao fato dos autores terem trabalhado com a fração ácido húmico, enquanto no presente trabalho, empregou-se o material total, sem fracionamento. 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 potencial resulta da soma das bases trocáveis

**Tabela 1.** Características físicas e químicas de vermicomposto de esterco bovino<sup>a</sup>.

Composição elementar (% em peso)	
C	15,54
H	2,72
N	1,23
S	0,50
Relação C/N	14,72
Relação H/C	2,10
Carbono orgânico (% em peso)	25,3 ± 0,10
Matéria orgânica (% em peso)	45,6 ± 2,01
Hidrogênio trocável (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	56,0 ± 9,18
Acidez total (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	162 ± 9,00
Grupos carboxílicos (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	153 ± 0,10
CTC (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	250 ± 0
Índice de saturação de base (% em peso)	99,80
Análise granulométrica (% em peso)	
Areia grossa	58,0 ± 3,79
Areia fina	22,0 ± 0,10
Argila	8,0 ± 2,01
Silte	12,0 ± 2,64
pH (em KCl)	7,2
Condutividade elétrica (S)	0,024

<sup>a</sup>Média de 3 repetições ± Desvio Padrão, todos os outros valores referem-se somente a 1 amostra.

mais a acidez potencial. Entende-se como bases trocáveis de interesse, na maioria dos solos, os cátions Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup>; a acidez potencial é atribuída ao fato de a solução de acetato de cálcio 0,05 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,0), por se tratar de uma solução tamponada, além de retirar as bases trocáveis, Al e H, provoca a ionização de grupos carboxílicos e fenólicos da matéria orgânica e de radicais OH das argilas (caulinita, alofana, óxido de ferro e alumínio) e de polímeros de alumínio, provocando um aumento do teor de íons H<sup>+</sup> extraídos do solo. Estes íons, uma vez deslocados, permanecem em solução, permitindo sua dosagem por titulação com base. O valor de CTC determinado encontra-se nos parâmetros descritos na literatura<sup>20</sup>, para húmus (200-400 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>). O índice ou a porcentagem de saturação de bases trocáveis (V) estima a fração da CTC potencial saturada com bases (S), ou seja, é a fração complementar daquela que está saturada com hidrogênio e alumínio, e não constitui acidez potencial, razão pela qual apresenta estreita relação direta com o pH (V% = S/ CTCp.100).

Por meio da análise mecânica, granulométrica do vermicomposto, constatou-se que o material pode ser classificado texturalmente como areia franca (tabela 1)<sup>31</sup>. Por outro lado, o pH próximo de 7,0 está em conformidade com os descritos na literatura<sup>4,30,31</sup> para os vermicompostos.

Os espaçamentos interplanares observados pela difração de raios X a 7,2; 4,80; 4,13 e 3,57 Å, para o vermicomposto, após lavagem do material com água destilada, eliminando assim, possíveis impurezas, indicam a presença de caulinita, gibsitita, goetita e quartzo, respectivamente (Fig. 1)<sup>24,32</sup>.

Em um estudo de adsorção de metais para solos de planície da Costa Atlântica foi relatado que, em solos com teor de matéria orgânica inferior a 20 g kg<sup>-1</sup>, a quantidade de metal retido dispõe-se na ordem Pb > Cu > Zn > Cd, mas em solos com teores altos de matéria orgânica, a adsorção do cádmio é maior que a do zinco<sup>33</sup>. No vermicomposto estudado, com 45,6 g kg<sup>-1</sup> de matéria orgânica, a ordem encontrada foi Zn > Cu. No entanto, a análise das porcentagens extraídas (tabela 2), mostra 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 cátions, como

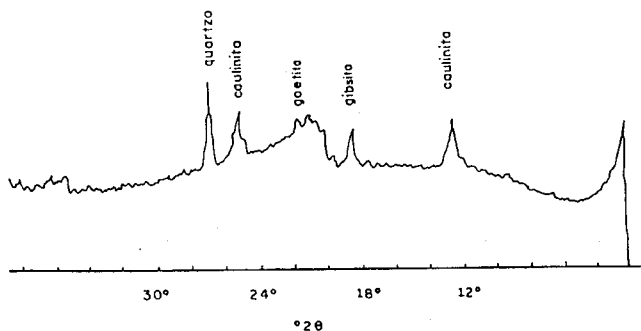


Figura 1. Difratograma (raios X) de vermicomposto.

Tabela 2. Porcentagem extraída de Cu e Zn de vermicomposto, após oxidação destrutiva.

Metal	Concentração do íon metálico antes da oxidação (mol L <sup>-1</sup> · 10 <sup>-4</sup> )	Porcentagem extraída ± DP <sup>a</sup>
Cu	4,5	89,9 ± 0,01
Zn	4,9	98,8 ± 0,01

<sup>a</sup>Média de 5 repetições ± Desvio Padrão.

chumbo, cobre, zinco e cádmio<sup>34</sup>. 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 ácido oxálico deve ser considerada, conduzindo à formação de oxalato de chumbo<sup>25</sup>.

Além de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, outros componentes afetam a adsorção de metais. Tem sido observada a adsorção de cádmio em óxido de ferro sintetizado, mesmo a valores abaixo do ponto de carga zero<sup>35</sup>, enquanto que a retenção de zinco, na forma não-trocável, não tem sido atribuída à carga permanente de argilas ou a complexação com a matéria orgânica, mas sim, aos óxidos hidratados de alumínio, ferro ou manganês<sup>36</sup>. O pH do solo foi o responsável pela variação entre 76 a 94% de zinco adsorvido<sup>37</sup>. A adsorção de cádmio pode ser atribuída à presença de íons competidores como Ca<sup>2+</sup>, o mesmo não sendo observado para o cobre, que se retém à matéria orgânica, formando complexos Cu-matéria orgânica<sup>38</sup>.

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 cobre e zinco, em pH 5,5, isoladamente. Os resultados obtidos e descritos na tabela 3 demonstram que os íons foram consideravelmente removidos (acima de 50%) de suas soluções 5,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (zinco), 10,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e 16,7 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> (cobre e zinco). Resultados semelhantes foram encontrados para ácidos húmicos extraídos de Latossolo<sup>39</sup>.

Tabela 3. Efeito da concentração inicial, em porcentagem adsorvida, sobre os níveis de Cu e Zn, na presença de vermicomposto, em pH 5,5.

Metal	Concentração inicial (mol L <sup>-1</sup> · 10 <sup>-5</sup> )	Porcentagem absorvida ± DP <sup>a</sup>
Cu	5,0	23,2 ± 0,53
	10,0	54,9 ± 0,29
	16,7	70,5 ± 0,16
Zn	5,0	50,9 ± 0,14
	10,0	58,3 ± 0,20
	16,7	63,7 ± 0,10

<sup>a</sup>Média de 5 repetições ± DP.

A literatura<sup>33</sup> relata séries de afinidades de metais pesados pelos componentes do solo, de forma que para óxidos de alumínio a série é Cu > Pb > Zn > Cd; goetita, Cu > Pb > Zn > Cd; óxidos de ferro amorfo, Pb > Cu > Zn > Cd; óxidos de manganês, Cu > Zn; ácidos fúlvicos (pH 5), Cu > Pb > Zn; ácidos húmicos (pH 4 a 7), Cu > Zn > Pb; e ácidos húmicos (pH 4 a 6), Cu > Pb > Cd > Zn.

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. Com essa finalidade, tem sido realizado acompanhamento de reações com o tempo de adsorção de fosfatos em amostras de solo<sup>40</sup>. Neste estudo, o vermicomposto demonstrou que o tempo ideal em que a adsorção é máxima para o cobre é de 16 horas, enquanto que para o zinco é de 20 horas (Fig. 2).

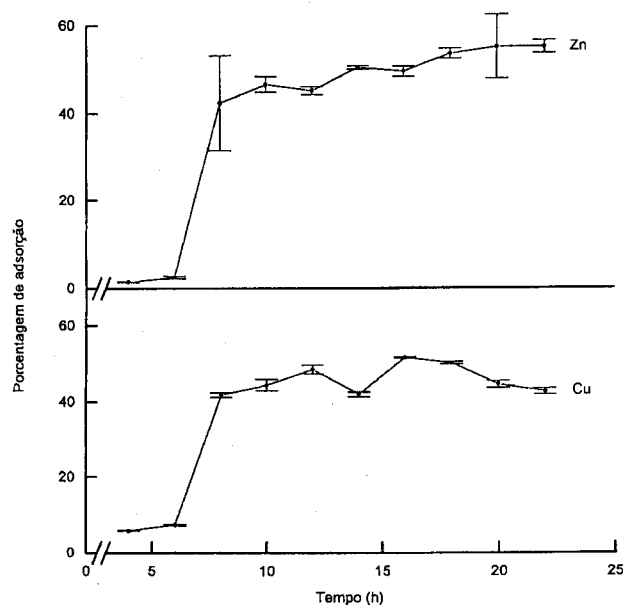


Figura 2. Efeito do tempo sobre a adsorção de cobre e zinco em vermicomposto.

Os sítios de troca da matéria orgânica do solo são dependentes do pH. Tem sido reportado<sup>41</sup> que a contribuição média relativa da matéria orgânica para a CTC total de solos de Wiscosin (USA) aumenta linearmente com o pH, atingindo 45% em pH 8, sofrendo pouca variação entre pH 5 e 6. Entre pH 2,5 e 8, a CTC da matéria orgânica aumenta por fator de seis unidades, enquanto da argila dos mesmos solos aumenta pelo fator 1,7. Estes fatores confirmam o caráter altamente dependente do pH na CTC da matéria orgânica do solo. Tem sido também descrito na literatura<sup>26</sup>, entre outros fatores, a dependência do pH na capacidade adsorviva de íons Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> por suspensões de ácidos húmicos. Para esses autores, mesmo em concentrações hidrogeniônicas elevadas, os ácidos húmicos têm propriedades de adsorver íons Cd<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>. Amostras de vermicomposto, quando submetidas a variações de pH entre 4,25 e 10, demonstraram um comportamento bastante diversificado na retenção de íons Cu<sup>2+</sup> e Zn<sup>2+</sup> (Fig. 3). A adsorção de cobre sofreu pouca alteração pela variação de pH entre 4,25 e 7,5. A seguir, a porcentagem de adsorção subiu em degraus até pH 9,0 que é o valor máximo obtido. Caiu bruscamente até o pH 10, o que pode ser explicado pela solubilização da matéria orgânica. Uma marcante variação foi observada na adsorção do zinco. Entre 4,25 e 5,5, a adsorção

foi aparentemente estável, elevando-se bruscamente até pH 6, decrescendo, então, até pH 8 e permanecendo, posteriormente, estável até pH 10.

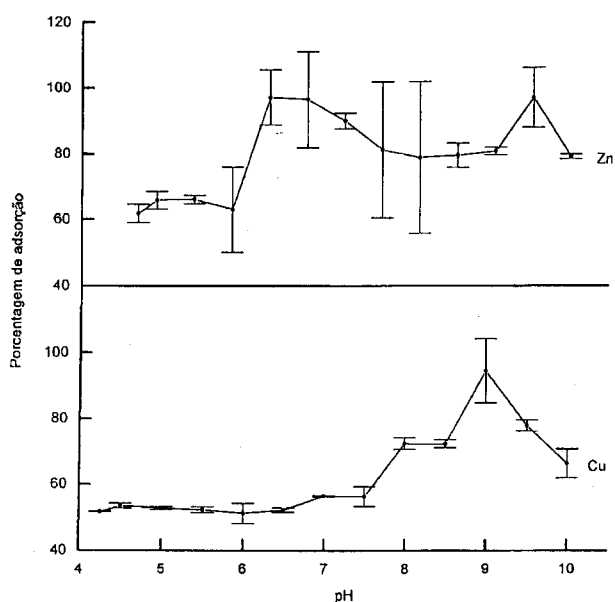


Figura 3. Efeito do pH sobre a adsorção de cobre e zinco em vermicomposto.

Como comentado acima, não se conhecem até o momento, trabalhos publicados a respeito da adsorção competitiva de metais pesados por vermicompostos. Como foi constatado que vermicomposto se assemelha estruturalmente ao solo, muitas das informações podem servir como base para a explicação de várias observações no presente trabalho. A literatura descreve estudos de competição entre metais por sítios de adsorção de solos. Foi constatado que o zinco não deve ser avaliado isolado da presença de outros metais, principalmente do cádmio. O zinco 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 avaliadas na presença de cádmio: níquel, cobalto e zinco; e cromo, cobre e 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<sup>42</sup>.

Neste trabalho, submetem-se amostras de vermicomposto à adsorção competitiva de metais pesados, de modo que os dois elementos estudados (Cu e Zn) foram combinados quatro vezes, em seus pH de adsorção máxima. Os resultados são mostrados na tabela 4. A porcentagem de adsorção máxima do cobre foi 94,5 (pH 9,0) e a de zinco foi 97,2 (pH 6,0), quando presentes isoladamente em solução. A adsorção de cobre, em pH 9,0 foi muito influenciada pela presença do elemento zinco, reduzindo a adsorção do cobre para 52,8%. Em pH 6,0, o zinco afetou a adsorção de cobre, reduzindo a sua adsorção em cerca de 11%, enquanto que a adsorção de zinco caiu cerca de 50% na presença de cobre. Ao mesmo tempo, em pH 9,0 (pH de adsorção máxima do Cu), a competição entre zinco e cobre foi muito intensificada.

#### 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.

Tabela 4. Competição de Cu e Zn, em porcentagem adsorvida, por sítios de ligação de vermicomposto, em valores de pH de adsorção máxima.

Metal	Absorção	
	pH 9,0 <sup>a</sup> Porcentagem ± DP <sup>c</sup>	pH 6,0 <sup>b</sup> Porcentagem ± DP
Cu	94,5 ± 9,64	51,2 ± 3,00
Cu + Zn <sup>d</sup>	52,8 ± 0,28	45,7 ± 0,98
Zn	90,8 ± 1,11	97,2 ± 8,50
Zn + Cu <sup>c</sup>	39,7 ± 2,74	47,1 ± 3,19

<sup>a</sup>pH de adsorção máxima do cobre. <sup>b</sup>pH de adsorção máxima do zinco. <sup>c</sup>Média de 5 repetições ± DP. <sup>d</sup>Cu seguido por Zn. <sup>e</sup>Zn seguido por Cu.

#### REFERÊNCIAS

- Aquino, A. M.; Almeida, D. L.; Silva, V. F.; Comunicado Técnico, 8; Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo; Rio de Janeiro, 1992.
- Jimenez, C. S.; Senesi, N.; Leeuw, J. W.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **1989**, *15*, 121.
- Ferruzzi, C.; *Manual de Lombricultura*; Ediciones Mundi-Prensa; Madri, 1986.
- Senesi, N.; Hervas, L.; Mazuelos, C.; Jimenez, S.; *Sci. Total Environ.* **1989**, *81/82*, 543.
- Jordão, C. P.; Tese de Doutorado; University of Bristol; Inglaterra, 1983.
- Gibbs, R. J.; *Geol. Soc. Am. Bull.* **1977**, *88*, 829.
- Jordão, C. P.; Pereira, J. C.; Brune, W.; Pereira, J. L.; Braathen, P. C.; *Environ. Technol.* **1996**, *17*, 489.
- 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.
- Lamim, S. S. M.; Jordão, C. P.; Brune, W.; Pereira, J. L.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 457.
- Jordão, C. P.; Kiyohara, R. S.; Damasceno, R. N.; Brune, W.; Pereira, J. L.; *Ci. Cul.* **1996**, *48*, 284.
- Sanchez, I.; Lee, G. F.; *Water Res.* **1973**, *7*, 587.
- Stoker, H. S.; Seager, S. L.; *Environmental Chemistry: Air and Water Pollution*; Scott, Foresman and Company; Illinois, 1976.
- Fuge, R.; James, K. H.; *Mar. Poll. Bull.* **1974**, *5*, 9.
- Almeida, D. L.; Tese de Doutorado; UFRRJ; Rio de Janeiro, RJ, 1991.
- Drozdova, T. V.; *Soviet Soil Sci.* **1968**, *10*, 1393.
- Rashid, M. A.; *Chem. Geol.* **1974**, *13*, 115.
- Stevenson, F. J.; *Humus Chemistry*; John Wiley & Sons, Inc.; New York, 1982.
- Kiehl, E. J.; *Fertilizantes Orgânicos*; Agronômica Ceres; São Paulo, 1985; 70, 71.
- Kamprath, E. J.; Welch, C. D.; *Soil Sci. Amer. Proc.* **1962**, *26*, 263.
- Embrapa; *Manual de Métodos de Análise do Solo*; Sociedade Brasileira de Ciência do Solo; Rio de Janeiro, 1979.
- Vettori, L.; *Métodos de Análise do Solo*; Ministério da Agricultura (Boletim Técnico 7); Brasília, 1969.
- Franco, I. A. L.; Tese de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1991.
- Siqueira, R. N. B.; Jordão, C. P.; Goulart, A. T.; Brune, W.; *Quím. Nova* **1989**, *12*, 9.
- Jordão, C. P.; Costa, E. D.; Brune, W.; Goulart, A. T.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 517.

27. Jordão, C. P.; Siqueira, R. N. B.; Goulart, A. T.; Brune, W.; *Ci. Cult.* **1990**, *42*, 797.
28. Poppi, N. R.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 281.
29. Albanell, E.; Plaixats, J.; Cabrero, T.; *Biol. Fertil. Soil* **1988**, *6*, 266.
30. Schnitzer, M.; Kerndorff, H.; *Geochim Cosmochim. Acta* **1980**, *44*, 1701.
31. Brady, N. C.; *Natureza e Propriedades dos Solos*; Editora Freitas Bastos: Rio de Janeiro, 1989.
32. Fontes, M. P. F.; *Clays & Clay Miner.* **1992**, *40*, 175.
33. Elliott, H. A.; Liberati, M. R.; Huang, C. G.; *J. Environ. Qual.* **1986**, *15*, 214.
34. Abd-Elfattah, A.; Wada, K.; *J. Soil Sci.* **1981**, *32*, 271.
35. Kuo, S.; McNeal, B. L.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1984**, *48*, 1040.
36. McBride, M. B.; Blasiak, J. J.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1979**, *43*, 866.
37. King, L. D.; *J. Environ. Qual.* **1988**, *17*, 239.
38. Cavallaro, N.; McBride, M. B.; *Soil Sci. Soc. Amer. J.* **1984**, *48*, 1050.
39. Siqueira, R. N. B.; Tese de Mestrado; UFV; Viçosa, MG, 1988.
40. Reis, C.; Fabris, J. D.; Novais, R. F.; Bahia Filho, A. F. C.; Santana, D. P.; Curi, N.; Coey, J. M. D.; *R. bras. Ci. Solo* **1995**, *19*, 337.
41. Helling, C. S.; Chester, G.; Corey, R. B.; *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **1964**, *28*, 517.
42. Christensen, T. H.; *Water, Air Soil Pollut.* **1987**, *324*, 293.