UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

**Estudo para utilização de vermicomposto com vistas à
remediação de solos contaminados com cromo, cobre e chumbo**

Leandro Antunes Mendes

São Carlos
2012

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Instituto de Química de São Carlos

**Estudo para utilização de vermicomposto com vistas à
remediação de solos contaminados com cromo, cobre e chumbo**

Dissertação apresentada ao
Instituto de Química de São
Carlos, Universidade de São
Paulo, para obtenção do título
de mestre em Ciências –
Química Analítica.

Orientado: Leandro Antunes Mendes
Orientadora: Maria Olímpia de Oliveira Rezende

São Carlos
2012

*Aos meus pais Vicente e Selma, meus
exemplos de vida, de caráter e determinação,
e a minha Irmã Aline. dedico!*

AGRADECIMENTOS

A Deus, que está sempre comigo, pela vida e por mais esta conquista alcançada!

À professora Dra. Maria Olimpia Oliveira Rezende pela orientação no desenvolvimento deste trabalho e pela preocupação comigo.

À Dra. Maria Diva Landgraf, pelo carinho, ensinamento e ajuda sempre.

Aos meus amados pais Vicente e Selma e a minha irmã, meus verdadeiros ídolos, pelo amor incondicional, força, incentivo e exemplo de caráter.

A toda minha família pelo apoio e força sempre concedidos. A Milena, Lavínia e Lívia, minhas pequenas que tanto amo.

Ao minha namorada Kariny, por todos estes anos ao meu lado sempre me apoiando, me tranquilizando e torcendo pelas minhas conquistas.

Aos meus queridos sogros Benhail e Cidinha.

Aos meus amigos do Laboratório de Química Ambiental Andy, Livia, Rachide, Darlan, Mayumi em especial a Fer pela ajuda concedida sempre que precisei. Agradeço a todos pela amizade, apoio, ajuda no laboratório e pelos momentos de descontração e também aos alunos de Iniciação Científica Michelle e Lupe pela essencial ajuda na condução dos experimentos.

Aos meus irmãos por escolha Robertinho, Andrei, Conrado, Bruno, São Jorge e Cauê, pela amizade eterna e que mesmo longe estão sempre torcendo por mim desde pequeno..

Aos eternos amigos de Lavras, Késsia (e seus encantadores filhos Kailan e Laila), Thaís, Marília, Maria Eugênia, Dedé Gui, Felipão e todos da turma 2005/2, pela força mesmo de longe e que por tantos momentos de alegria e cumplicidade estarão sempre comigo.

Ao Júlio do Laboratório de saneamento e ao Oscar da geotecnia pela ajuda concedida ao longo do trabalho.

Ao Instituto de Química de São Carlos, pelo espaço e excelente infraestrutura.

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

MUITO OBRIGADO!!!

Resumo

As atividades industriais e de mineração, juntamente com o uso inadequado de fertilizantes e pesticidas, tem contribuído para o aumento da contaminação do solo, cursos d'água e lençol freático por elementos tóxicos. A procura pelo desenvolvimento de soluções tecnológicas tem aumentado para atender à legislação ambiental. Segundo a ABETRE, no Brasil, apenas 22% dos 2,9 milhões de toneladas de resíduos industriais perigosos produzidos nas últimas décadas recebem tratamento adequado, sendo os 78% restantes colocados indevidamente em lixões sem tratamento prévio. Vários métodos de remediação de solos contaminados são conhecidos, entre eles estão o isolamento, imobilização, redução da toxicidade, separação física e extração. Neste contexto, destaca-se a vermicompostagem que utiliza as minhocas para degradar a matéria orgânica recente, tornando-a um material quimicamente mais estabilizado, além de remover os elementos tóxicos do solo acumulando-os em seu organismo. Dentre outros benefícios dessa técnica, destacam-se a manutenção da fertilidade do solo e a grande aceitação pública por ser uma tecnologia verde. Este trabalho tem como objetivo determinar a relação entre as concentrações de elementos tóxicos (Cr, Cu e Pb) com o vermicomposto. É avaliada a adição do material adsorvente aos solos com o intuito de conhecer a capacidade de retenção deste material para posterior descontaminação de solos contaminados. Propriedades químicas, como: pH, teor de matéria orgânica, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico total, e físicas: umidade e granulometria são estudadas. Conclui-se com este trabalho que o vermicomposto mostrou-se um excelente material adsorvente para as espécies metálicas estudadas, sendo a ordem de adsorção $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{3+}$.

Abstract

Industrial and mining activities, as well as the inappropriate use of fertilizers and pesticides, have been contributing to the increase of the contamination of soils, watercourses and water tables by toxic elements. The search for the development of technological solutions has grown to comply with the environment legislation. According to ABETRE, only 22% of 2.9 million of tones of dangerous industrial residues, produced in Brazil, received an appropriate treatment in recent decades. The remaining 78% are thrown in dumps without previous treatment. Many methods of contaminated soil remediation are known, among them isolation, immobilization, toxicity reduction, physical separation and extraction. In this context, it stands out vermicomposting that uses worms to degrade the recent organic matter, which becomes a more chemically stabilized material, and this practice also removes accumulated toxic elements from soil. Among others benefits of this practice there are soil fertility maintenance and the acceptance of people as it is a green technology. This work aims at determining the relation between the concentration of toxic elements (Cr, Cu e Pb) and the vermicompost. The addition of the adsorptive material to soil is assessed by determining the retention capacity of this material for a later decontamination of soils. Both chemical (pH, organic matter content, cationic change capacity and total organic carbon) and physical properties (humidity and granulometry) have been studied. In this study, it was concluded that vermicompost proved to be an excellent adsorbent material to the studied metallic species, and the adsorption order was $Pb^{2+} < Cu^{2+} < Cr^{3+}$.

Lista de Figuras

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS REAÇÕES E FLUXO DE ELEMENTOS NO SOLO. FONTE: ADAPTADO DE CAMARGO ET AL., 2001.	19
FIGURA 2 – MODELO MACROMOLECULAR DE ÁCIDO HÚMICO MOSTRANDO OS DIVERSOS GRUPOS FUNCIONAIS, ESTRUTURAS AROMÁTICAS E ALIFÁTICAS ADAPTADO POR SCHULTEN E SCHINITZER (1993). FONTE SCHULTEN E SCHINITZER (1993).....	37
FIGURA 3– MODELO CONCEITUAL PROPOSTO PELA TEORIA MACROMOLECULAR: ÁCIDO HÚMICO PROPOSTO POR SCHULTEN E SCHNITZER (1997), CARBONO = AZUL; OXIGÊNIO = VERMELHO; NITROGÊNIO = PRETO E HIDROGÊNIO = BRANCO. AS LETRAS A, B E C INDICAM OS ESPAÇOS “VAZIOS” PRESENTES NA MOLÉCULA DAS SUBSTÂNCIAS HÚMICAS CAPAZES DE INTERAGIR COM OUTROS COMPOSTOS.	38
FIGURA 4 – DIAGRAMA DOS VÁRIOS TIPOS DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA QUE PODEM OCORRER EM MOLÉCULAS ORGÂNICAS.....	42
FIGURA 5 – TRIÂNGULO PARA DETERMINAÇÃO DE CLASSES TEXTURAIS.	55
FIGURA 6 – ESQUEMA UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS DE OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRATAMENTO.....	59
FIGURA 7 – CURVA DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS SOLOS UTILIZADOS.....	67
FIGURA 8 – CURVAS TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS OBTIDAS SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE AR SINTÉTICO, VAZÃO 90 ML MIN ⁻¹ , SUPORTE DE AMOSTRA DE ALUMINA E RAZÃO DE AQUECIMENTO DE 10°C MIN ⁻¹	69
FIGURA 9 – ESPECTROS DE FTIR: (A) ÁCIDO HÚMICO EXTRAÍDO DO VERMICOMPOSTO; (B) VERMICOMPOSTO <i>IN NATURA</i>	71
FIGURA 10 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO UV-VIS DO ÁCIDO HÚMICO EXTRAÍDO DO VERMICOMPOSTO <i>IN NATURA</i> . ([AH] = 20 MG L ⁻¹ EM NAHCO ₃ 0,05 MOL L ⁻¹).	73
FIGURA 11 – ESPECTROS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA (λ = 465 NM) DE ÁCIDOS HÚMICOS EXTRAÍDOS DO VERMICOMPOSTO.....	75
FIGURA 12 – ESPECTRO DE VARREDURA SINCRONIZADA OBTIDO SEGUNDO METODOLOGIA SUGERIDA POR KALBITZ ET AL. (1999) DO ÁCIDO HÚMICO EXTRAÍDO DO VERMICOMPOSTO UTILIZADO.....	76
FIGURA 13 - INFLUÊNCIA DO PH NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO MISTA.	77
FIGURA 14 - INFLUÊNCIA DA MASSA NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS A PARTIR DE UMA SOLUÇÃO MISTA.	79
FIGURA 15 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO INICIAL DA SOLUÇÃO MISTA NA ADSORÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS.....	80
FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DO AUMENTO DE MASSA NA ADSORÇÃO DOS ELEMENTOS TÓXICOS NOS SOLOS.	81
FIGURA 17 - – INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA NA ADSORÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS NOS SOLOS.....	83

FIGURA 18 - COMPETIÇÃO ENTRE AS ESPÉCIES METÁLICAS PELOS SÍTIOS ATIVOS DE ADSORÇÃO DO VERMICOMPOSTO	85
FIGURA 20 - ISOTERMAS DE ADSORÇÃO: (A) SOLO ARENOSO + VERMICOMPOSTO; (B) SOLO ARENOSO; (C) SOLO ARGILOSO + VERMICOMPOSTO; (D) SOLO ARGILOSO; (E) VERMICOMPOSTO.....	86
FIGURA 21 - ISOTERMAS LINEARIZADAS DA MISTURA DE SOLO ARENOSO + VERMICOMPOSTO PARA AS TRÊS ESPÉCIES METÁLICAS (CR, CU E PB).	92
FIGURA 22 - ISOTERMAS LINEARIZADAS DO SOLO ARENOSO PARA AS TRÊS ESPÉCIES METÁLICAS (CR, CU E PB).....	93
FIGURA 23 - ISOTERMAS LINEARIZADAS DO SOLO ARGILOSO PARA AS TRÊS ESPÉCIES METÁLICAS (CR, CU E PB).....	94
FIGURA 24 - ISOTERMAS LINEARIZADAS DA MISTURA DE SOLO ARGILOSO + VERMICOMPOSTO PARA AS TRÊS ESPÉCIES METÁLICAS (CR, CU E PB).	95
FIGURA 25 - ISOTERMAS LINEARIZADAS DO VERMICOMPOSTO PARA AS TRÊS ESPÉCIES METÁLICAS (CR, CU E PB).....	96

Lista de Tabelas

TABELA 1 – VALORES MÍNIMOS E MÁXIMOS DOS TEORES TOTAIS E SOLÚVEIS DE ALGUNS ELEMENTOS EM SOLOS NA CAMADA SUPERFICIAL (0,5 A 2,0 METROS DE ESPESSURA).	16
TABELA 2 – FATOR DE SEPARAÇÃO E TIPO DE ISOTERMA.	27
TABELA 3 – BANDAS DE ABSORÇÃO DOS PRINCIPAIS GRUPOS FUNCIONAIS NO ESPECTRO NO INFRAVERMELHO (CM^{-1}).	41
TABELA 4 – CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.	54
TABELA 5 – CARACTERIZAÇÃO FÍSICA E QUÍMICA DOS SOLOS E DO VERMICOMPOSTO UTILIZADO	66
TABELA 6 – COMPOSIÇÃO DOS GRÃOS DOS SOLOS ESTUDADOS.	68
TABELA 7 – VALORES DE PERDA DE MASSA REFERENTE A CADA REGIÃO DA ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA DAS AMOSTRAS.	70
TABELA 8 – COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO (R^2) DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR	88
TABELA 9 - PARÂMETROS DAS ISOTERMAS DE FREUNDLICH E LANGMUIR OBTIDOS ATRAVÉS DA LINEARIZAÇÃO DOS MODELOS PARA OS DIFERENTES METAIS PRESENTES NA SOLUÇÃO MISTA	90

Sumário

1	Introdução	12
2	Objetivos	14
3	Revisão Bibliográfica.....	15
3.1	Elementos tóxicos no solo.....	15
3.2	Teores e Distribuição	15
3.3	Correlações entre atributos do solo e da solução e a disponibilidade de íons metálicos	17
3.3.1	Atributos do solo	17
3.3.2	Atributos da solução do solo.....	18
3.4	Fatores que controlam a disponibilidade dos elementos tóxicos no solo	19
3.4.1	Adsorção	20
3.4.1.1	Adsorção não específica.....	20
3.4.1.2	Adsorção específica	21
3.4.1.3	Adsorção em sistemas competitivos.....	22
3.4.1.4	Descrição da adsorção	24
3.4.1.4.1	Isoterma de Langmuir.....	26
3.4.1.4.2	Isoterma de Freundlich.....	27
3.4.2	Complexação Orgânica	28
3.4.3	Precipitação e Dissolução	29
3.5	Contaminação de solos por íons metálicos.....	30
3.6	Remediação de áreas contaminadas por elementos traço	31
3.7	Vermicompostagem	32
3.8	Matéria Orgânica do solo	33
3.9	Importância da matéria orgânica para o solo.....	34
3.10	Substâncias húmicas	35
3.10.1	Propostas de estruturas químicas para os ácidos húmicos.....	37
3.11	Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	39
3.12	Espectroscopia UV-Vis	41

3.13	Espectrometria de Absorção Atômica	43
3.14	Espectroscopia de Fluorescência	44
4	Metodologia	47
4.1	Materiais e Reagentes	47
4.2	Vidrarias e acessórios	48
4.3	Limpeza das vidrarias	48
4.4	Caracterizações físico-química das amostras	48
4.4.1	Determinação da umidade das amostras a 100-110°C	49
4.4.2	Determinação do teor de acidez	49
4.4.3	Teor de matéria orgânica	49
4.4.4	Teor de carbono orgânico total.....	50
4.4.5	Capacidade de troca catiônica (CTC)	50
4.4.6	Determinação de Nitrogênio Kjeldahl	51
4.4.7	Análise granulométrica dos solos	52
4.5	Fracionamento das substâncias húmicas.....	55
4.6	Purificação dos ácidos húmicos	56
4.7	Caracterização dos ácidos húmicos	57
4.8	Estudos de adsorção	59
4.8.1	Preparo da solução mista.....	60
4.8.2	Parâmetros de adsorção	60
4.8.2.1	Efeito do pH da solução.....	60
4.8.2.2	Efeito da massa do vermicomposto	60
4.8.2.3	Efeito da concentração inicial da solução mista.....	60
4.8.2.4	Efeito da adição de vermicomposto na adsorção dos íons metálicos	60
4.8.3	Competição entre os íons metálicos pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto	61
4.8.4	Estudo comparativo de adsorção nos solos.....	61
4.8.5	Isotermas de adsorção	61
4.8.5.1	Preparo da solução do eletrólito suporte.....	61
4.8.5.2	Preparo da solução estoque	61
4.8.5.3	Preparo das soluções analíticas.....	62
4.8.5.4	Construção da isoterma de adsorção	62

5	Resultados e Discussão	66
5.1	Caracterização físico-química das amostras de solo e vermicomposto	66
5.2	Análise granulométrica dos solos	66
5.3	Análises termogravimétricas.....	68
5.4	Caracterização dos ácidos húmicos.....	71
5.4.1	Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	71
5.4.2	Absorção UV-Vis.....	72
5.4.3	Espectroscopia de Fluorescência	74
5.5	Estudos de adsorção	77
5.5.1	Efeito da variação de pH na adsorção	77
5.5.2	Efeito da massa de material adsorvente na adsorção dos elementos	78
5.5.3	Efeito da concentração inicial da solução mista na adsorção dos elementos	80
5.5.4	Influência do aumento da massa dos solos na adsorção de elementos tóxicos.....	80
5.5.5	Influência da incorporação de vermicomposto aos solos na adsorção dos elementos tóxicos	82
5.5.6	Competição entre as espécies metálicas pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto.....	84
5.6	Isotermas de adsorção	85
6	Conclusões	97
7	Referências Bibliográficas	99

1 Introdução

O crescente consumo, produção e exploração de matérias-primas, como fósseis e minerais, associado ao crescimento exponencial da população nas últimas décadas e ao desenvolvimento agrícola e industrial, tem originado uma série de problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo elementos tóxicos (MOREIRA, 2004).

A disposição de resíduos, principalmente os de origem urbana e industrial nos solos, tem se tornado uma prática comum nos últimos anos, aumentando significativamente a extensão e a frequência das contaminações (MOREIRA, 2004).

Com isso, a busca por técnicas que minimizem esses problemas ambientais vem aumentando, como é o caso da remediação de solos contaminados por elementos metálicos pela incorporação de matéria orgânica no meio, reduzindo significativamente sua biodisponibilidade (JORDÃO, et al., 2002).

Essa redução significativa de íons dos elementos no ambiente ocorre mediante a utilização de substâncias húmicas, presentes na matéria orgânica de vermicomposto, pois essas apresentam grande quantidade de sítios ativos disponíveis que interagem quimicamente com os elementos (JORDÃO, et al., 2002).

Os elementos tóxicos se acumulam na fase sólida de diversas formas, com níveis energéticos diferentes, o que estabelece maior ou menor reversibilidade em suas reações. Tais como: troca iônica, adsorção específica, complexação com matéria orgânica, precipitação/dissolução e de óxido-redução que determinam a quantidade do elemento que estará disponível aos sistemas biológicos na solução do solo.

A adsorção, ou o acúmulo de elementos químicos na interface solo-solução, é um dos processos químicos que mais afetam o comportamento e a biodisponibilidade de elementos tóxicos no solo. Com o conhecimento desse mecanismo de retenção, é possível prever aspectos relacionados à fitotoxicidade e à contaminação do lençol freático por tais elementos. A complexidade das reações envolvidas nesse processo deve-se aos diversos componentes do solo, que se comportam de diferentes formas e interagem entre si, bem como à natureza multielementar da solução do solo. Devido a isso, muitas vezes fica difícil prever a biodisponibilidade, a mobilidade e a retenção dos elementos tóxicos no solo (JORDÃO, et al., 2002).

Estudos de adsorção monoelementar podem ser adequados para prever somente o comportamento de íons fortemente adsorvidos ao solo, nas situações em que a competição com outros cátions presentes na solução do solo não afetaria sua retenção. Dentre os estudos que avaliam a adsorção competitiva entre metais, poucos são os que avaliam os efeitos de alguns elementos na retenção de outros ou que utilizam modelos de adsorção, buscando ajuste de equações matemáticas nos dados obtidos (e.g.), como a Equação de Langmuir e Freundlich.

Como se sabe, o solo é um sistema complexo, onde existe uma série de íons que competem, em diferentes intensidades, por superfícies adsorventes do solo. Isso justifica o estudo detalhado desses mecanismos principalmente em solos tropicais, cujas características químicas, físicas e mineralógicas diferem daquelas encontradas em solos de clima temperado.

Além da competição, fatores como concentração do elemento, acidez, força iônica, Capacidade de troca catiônica (CTC) e os constituintes orgânicos e inorgânicos, também contribuem para a sua retenção no solo. A ação combinada desses fatores resulta em maior ou menor impacto ambiental devido à presença desses elementos nos solos (KABATA-PENDIA; PENDIAS, 2001).

As isotermas de adsorção descrevem a relação entre a concentração do elemento na solução do solo e a adsorvida no complexo coloidal. Avaliações desse tipo são conseguidas via coeficiente de distribuição do elemento (relação solo-solução ou coeficiente de distribuição - k_d), expresso em $L\ kg^{-1}$. Para tais avaliações são realizados ensaios em que uma amostra de solo é tratada com soluções contendo concentrações crescentes do elemento em estudo, avaliando-se a quantidade deste que é adsorvida pelo complexo coloidal do solo e a que ficou em equilíbrio na solução (SPOSITO, 2008).

2 Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo determinar a interação dos íons Cr^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} com o vermicomposto produzido a partir de esterco bovino com vistas à sua utilização para redução das concentrações dessas espécies metálicas em solos, assim como a capacidade de adsorção máxima pelo vermicomposto para cada íon, através das isotermas de Langmuir e Freundlich. Para tanto, será conduzido um estudo da sorção dos íons em estudo no solo antes e após adição de vermicomposto e avaliada a influência da massa do material adsorvente.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Elementos tóxicos no solo

Os elementos tóxicos no solo provêm das rochas que, em sua maioria, são compostas por diversos elementos. A deterioração das rochas e, conseqüentemente, sua lixiviação no solo, compõem os processos naturais para a presença de metais em águas. O acúmulo destas espécies metálicas no solo também é favorecido pelo uso contínuo e prolongado de fertilizantes minerais e corretivos de acidez, resíduos industriais e urbanos, água de irrigação poluída e pela própria deposição atmosférica (MEURER, 2004).

Geralmente, a disponibilidade dos elementos no ambiente depende de sua presença na solução do solo, regida por fatores como a composição e reação do solo, as condições de oxirredução e a cinética das reações, que por sua vez dependem de atributos do solo e de suas tendências em formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e ser adsorvido por minerais (ALLEONI; BORBA; CAMARGO, 2005).

Embora todos os fatores anteriormente citados possam ocorrer ao mesmo tempo, os mecanismos de adsorção são reconhecidamente determinantes no controle da disponibilidade e da solubilidade desses íons metálicos no solo (FORD; SCHINOST; SPARKS, 2001). Desse modo, o conhecimento da adsorção dos íons metálicos no solo pode ser um indicador satisfatório da mobilidade deles no solo e da biodisponibilidade das espécies metálicas.

3.2 Teores e Distribuição

Quando um elemento apresenta um perigo iminente à cadeia trófica, é importante avaliar sua disponibilidade ou solubilidade uma vez que essas propriedades estão relacionadas com a mobilidade e com a absorção pelas plantas (CAMARGO ET AL., 2001). Esses teores totais e solúveis de alguns elementos potencialmente tóxicos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores mínimos e máximos dos teores totais e solúveis de alguns elementos em solos na camada superficial (0,5 a 2,0 metros de espessura).

Capacidade (0,5 a 2,5 metros de espessura);					
Elemento	Litosfera	Global		São Paulo	
		total	solúvel	total	solúvel
mg kg ⁻¹					
Cu	70	2-100	1-8	2-340	0,08-0,80
Zn	80	10-300	1-20	1-315	0,09-0,32
Ni	100	5-500	1-10	< 10-126	0,10-1,40
Pb	16	20-500	0-20	-	-
As	-	1-50	-	-	-
Co	40	0,05-40	0,02-5	0,14	86
Mo	2,3	0,2-5	0-0,2	0,11-2,9	0,01-0,13

Fonte: Camargo et al., 2001.

A distribuição desses elementos, entre eles, Pb, Cr e Cu ao longo do perfil do solo e na camada superficial, demonstram que os processos formadores de solos trazem como consequência uma separação desses elementos entre fases do solo o que causa diferença no padrão de distribuição e os raios iônicos dos elementos teriam grande importância nesta separação (ANDERSON, 1977).

ANDERSON et al. (1977) ainda apontou para correlação positiva entre a quantidade de metal extraído e o teor de argila das amostras, em função da diminuição dos raios iônicos dos elementos. Para elementos com número de coordenação seis, a relação foi linear em função da sua complexação com as posições octaédricas dos minerais secundários, ficando mais efetivamente retidos quanto menor seu tamanho.

Os elementos que apresentam número de coordenação maior que seis, correlacionaram-se melhor com a quantidade de matéria orgânica, uma vez que seu tamanho não permite ocupar as posições octaédricas dos minerais citados anteriormente. Estes apresentaram um padrão de distribuição similar ao dos teores de matéria orgânica, comprovando a ligação elemento-material humificado (MOREIRA, 2004).

3.3 Correlações entre atributos do solo e da solução e a disponibilidade de íons metálicos

3.3.1 Atributos do solo

A maioria dos estudos de adsorção de espécies metálicas no solo tem como finalidade correlacionar o comportamento e a dinâmica desses elementos em função de atributos do solo. Em função das características físicas, químicas e mineralógicas que os solos podem apresentar e da seletividade de cada espécie por sítios de adsorção, é comum encontrarmos resultados divergentes quanto aos atributos do solo que melhor se correlacionam com a adsorção desses elementos (CUNHA et al., 2012).

No entanto, a quantidade retida da maioria dos íons metálicos correlaciona-se positivamente com matéria orgânica, capacidade de troca de cátions, superfície específica, conteúdo de argila e teor de óxidos (MOREIRA, 2004; MATOS et al., 2001).

Araújo et al. (2002) fizeram análise para demonstrar a relação entre os parâmetros de adsorção obtidos para alguns elementos, entre eles Cd, Cu e Zn, e os atributos de uma série de solos tropicais. Para os autores, os principais atributos do solo responsáveis pela retenção de Cd e Zn foram o teor de argila, carbono orgânico (CO) e CTC efetiva, destacando-se o CO em função dos maiores valores do efeito direto. Para esses elementos, a adsorção não específica, de menor estabilidade, exerceu uma função importante na disponibilidade dos mesmos em solos intemperizados.

Em relação ao Cu, as variáveis do solo que apresentaram coeficientes de correlação simples significativos com a adsorção do íon metálico foram CO, CTC efetiva, teores de argila e de óxidos de alumínio. Os resultados confirmaram que para o Cu existe um forte mecanismo de retenção do íon com argila e carbono orgânico, descrito por diversos autores (MATOS, 2001; ARAÚJO et al., 2002; SILVEIRA et al., 2002).

Já para o Cd e Zn, a elevada solubilidade desses no solo é indicio de ligação não específica ou da formação de esfera externa (PIRES et al., 2007).

3.3.2 Atributos da solução do solo

Os atributos da solução do solo que afetam a disponibilidade de espécies metálicas são acidez, composição e força iônica da solução, espécies e concentração dos elementos e presença de ligantes e íons competidores (HARTER; NAIDU, 2001).

De todos os parâmetros da solução do solo, a acidez é um dos mais importantes, pois está positivamente relacionada com a adsorção das espécies metálicas no solo (McBRIDE; BLASIAK, 1979; HARTER, 1983; BASTA; TABATABAI, 1992; ROSS, 1994).

Assim, o processo de troca iônica é influenciado pela acidez da solução. Para soluções ácidas tem-se uma alta concentração do íon H^+ , que bloqueia a substituição por outros cátions, resultando em uma menor troca catiônica em relação a soluções alcalinas (RODRIGUES; SILVA, 2009).

Dessa forma, a acidez do solo torna-se um fator que deve ser considerado na capacidade de retenção de contaminantes. Seu conhecimento auxilia no monitoramento do comportamento dessas espécies em função do grau de acidez ou de alcalinidade do solo. A variação do pH facilita a ocorrência de várias reações químicas que provocam a retenção e/ou liberação desses contaminantes. Ou seja, o processo de retenção depende do pH da solução do solo, e variações nesse atributo interferem no equilíbrio de sorção/dessorção de contaminantes, mostrando influência fundamental no destino destes (THORNTON et al., 2000).

Mattiazzo et al. (2001) concluíram que, em função da concentração de metais adicionada, para solos arenosos de baixa CTC, a atividade microbiana, traduzida pela quantidade de CO_2 liberado, foi significativamente afetada pela presença de metais, que ficaram disponíveis, e esse efeito não foi revertido pelo aumento do valor da acidez do solo.

Albuquerque et al. (2011) observaram que o efeito da adição de metais foi mais prejudicial em solos de baixa CTC e baixo teor de argila, particularmente quando o valor do pH era 4,0 no momento da adição da espécie metálica na forma solúvel.

Foi avaliado o efeito da força iônica e da acidez na adsorção de Cd em diferentes solos, e foi observado que a retenção do elemento aumentou com o aumento da acidez e que o efeito da força iônica variou com o tipo de solo e com o

pH. Para solos com cargas variáveis houve um valor de pH característico, abaixo do qual aumentos na força iônica levavam a um aumento da adsorção, ocorrendo o inverso acima desse pH (GONÇALVES et al., 2008; PIERANGELI et al., 2007).

3.4 Fatores que controlam a disponibilidade dos elementos tóxicos no solo

A disponibilidade dos elementos às plantas e aos microrganismos depende essencialmente da presença destes na solução do solo (Figura 1). Esta presença é regida pela composição e reação do solo, pelas condições de óxido-redução e pela cinética das reações, que dependem de propriedades do solo e de suas tendências para formar precipitados insolúveis e co-precipitados com outros minerais, formar complexos com a matéria orgânica e adsorver minerais (CARMARGO et al., 2001).

Figura 1 – Representação esquemática das reações e fluxo de elementos no solo. Fonte: Adaptado de Camargo et al., 2001.

Embora a maioria dos estudos sobre a retenção de elementos tóxicos no solo aponte para processos mais específicos de ligação, os mecanismos de adsorção são reconhecidamente os determinantes no controle da disponibilidade e solubilidade dos metais no solo (FORD et al., 2001; CHANG et al., 2002).

Nesse contexto, destacam-se a adsorção não específica, adsorção específica e complexação com a matéria orgânica do solo (CAMARGO et al., 2001).

3.4.1 Adsorção

A adsorção pode ser definida como o acúmulo de um determinado elemento ou substância na interface entre a superfície sólida e a solução adjacente. Define-se *adsorbato* o material que se acumula numa interface; *adsorvente* é a superfície sólida na qual o adsorbato se acumula (SPOSITO, 1989).

A força da ligação dos íons com os solos é determinada pelo tipo de interação entre os íons e a superfície das partículas. Em geral, íons adsorvidos por meio de ligações covalentes ou iônicas são mais fortemente retidos, e o fenômeno é chamado de adsorção específica. Quando a interação entre íons e as superfícies das partículas do solo é de natureza eletrostática, os íons são retidos por forças físicas (Van der Waals) sendo denominado como adsorção não específica (MEURER, 2004).

3.4.1.1 Adsorção não específica

Os solos apresentam, invariavelmente, cargas em sua superfície. De acordo com o princípio de eletroneutralidade, deve haver sempre uma quantidade equivalente de íons de carga contrária adsorvidos na superfície dos colóides do solo. Desse modo, a adsorção não específica de íons é geralmente decorrente da troca iônica com demais espécies iônicas (JL; LI, 1997).

Na adsorção não específica dos cátions dos metais pelo solo, há a formação de complexos de esfera externa. Nesse tipo de mecanismo, o íon é atraído eletrostaticamente pelas superfícies carregadas do solo sem que haja grande dependência da configuração eletrônica do grupo funcional da superfície do solo. Além disso, a interação envolve a adsorção do íon na sua forma hidratada, o que diminui a energia de ligação entre a superfície do solo e o metal (SPOSITO, 1989).

A quantidade que pode ser reversivelmente adsorvida de forma trocável no solo é a capacidade de troca catiônica. Esse fenômeno tem certas características que merecem destaque:

- é reversível;
- é controlado por difusão iônica;

- é estequiométrico;
- Na maioria dos casos há seletividade ou preferência de um íon pelo outro, que está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência.

Um íon com raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto um com raio pequeno chega mais perto da superfície e, assim, a atração coulômbica é maior. Íons com maior valência têm maior força de deslocamento, exceção feita ao H^+ (CAMARGO et al., 2001).

A troca iônica é consideravelmente um mecanismo de pequena influência na disponibilidade dos elementos tóxicos, embora em alguns casos ela tenha sido apontada como um mecanismo importante (FONTES; ALLEONI, 2006).

3.4.1.2 Adsorção específica

A adsorção específica é um fenômeno de elevada afinidade envolvendo mecanismos de troca entre metais ligantes da superfície dos colóides por meio de ligações covalentes ou iônicas, e tem sido utilizada para explicar a razão pela qual o solo adsorve determinados íons em concentrações superiores à sua capacidade de troca catiônica (MOREIRA, 2004).

Na adsorção específica de cátions, os íons penetram na estrutura do átomo e ligam-se por meio de ligações covalentes com grupos O^{2-} e OH^- da superfície do solo. Os principais tipos de ligações químicas envolvidas entre os átomos na adsorção específica são:

- covalente: neste tipo de ligação, ocorre compartilhamento de elétrons de ambas as espécies iônicas envolvidas;
- covalente coordenada: nesta ligação, o compartilhamento ocorre somente por uma das espécies iônicas envolvidas (VALLADARES et al., 2003).

De um modo geral, os principais componentes do solo responsáveis pela adsorção específica de metais são os óxidos. Dentre os vários óxidos que ocorrem no solo (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 e hidróxidos), os que estão mais relacionados com o comportamento dos elementos tóxicos são os óxidos de Fe e Mn. Hidróxidos de alumínio podem adsorver um grande número de metais e, em alguns solos, sua importância pode ser até maior que a dos óxidos de Fe na retenção de metais (KABATA-PENDIA; PENDIAS 1984).

Óxidos e hidróxidos de Fe e Mn são constituintes relevantes comuns em solos, podendo ocorrer ou como recobrimento de partículas do solo, ou completando rachaduras no perfil, ou como concreções ou nódulos. O mecanismo de adsorção envolve substituição isomórfica de cátions divalentes ou trivalentes por íons de Fe e Mn, reações de troca catiônica ou ainda em função da oxidação da superfície dos precipitados de óxidos (KABATA-PENDIA; PENDIAS, 1984).

Isso ocorre em função de o processo de intemperismo promover mudanças na forma do cristal na área superficial e nas propriedades químicas da superfície dos óxidos. De um modo geral, substâncias amorfas possuem grande área superficial específica e elevada capacidade de adsorção de espécies metálicas. Em contrapartida, a atividade de substâncias bem cristalizadas é comparativamente menor (MOREIRA, 2004).

Os silicatos também podem apresentar a habilidade de adsorver especificamente íons metálicos. Alguns estudos revelam que os grupos Al-OH e Si-OH expostos nas extremidades das lâminas dos silicatos apresentam propriedades similares aos grupos OH da superfície dos óxidos, sendo capazes de adsorver, em um determinado grau, íons de forma específica. Esse tipo de adsorção está relacionado à retenção de espécies metálicas na forma MOH^+ (YU et al. 1997).

3.4.1.3 Adsorção em sistemas competitivos

Normalmente, solos poluídos são concomitantemente contaminados por vários elementos. A competição entre esses elementos pode influenciar tanto sua mobilidade no solo como sua biodisponibilidade (McBRIDE, 1994; FONTES et al. 2000). Desse modo, a adsorção competitiva, ou multielementar, deve ser mais investigada, bem como as comparações entre os comportamentos individual e competitivo (ANTONIADIS; TSADILAS, 2007).

Em condições naturais, a adsorção de íons metálicos é um processo competitivo entre as espécies na solução e aqueles retidos pela fase sólida do solo. Assim, a presença de cátions competidores na solução do solo pode aumentar a mobilidade dos metais (HARTER; NAIDU, 2001).

Esse aumento de mobilidade das espécies metálicas pode ser explicado pela sua participação competitiva pelo mesmo sítio de adsorção para outros elementos que estejam na solução do solo, que tendem a acabar com a força e a magnitude da

retenção dos íons metálicos e, conseqüentemente, proporcionar aumento da disponibilidade de espécies metálicas no ambiente (LOPES, 2009).

A adsorção competitiva de íons metálicos tem sido relatada por vários pesquisadores há décadas. Joris et al. (2012) estudaram a adsorção competitiva de Cu, Ni, Zn e Cd por um latossolo vermelho distrófico manejado pelo sistema de plantio direto (SPD) com e sem calagem e constataram que a calagem superficial no SPD aumentou o pH do solo em todas as camadas estudadas, resultando em incremento na adsorção de Cu, Zn, Cd e Ni, principalmente, na camada superficial. Ainda, a calagem alterou a dinâmica dos metais tóxicos no solo, sendo uma estratégia eficiente com potencial para minimizar problemas ambientais com Cu, Zn, Cd e Ni no SPD.

Oliveira et al. (2010) obtiveram isotermas de adsorção competitiva de Cd, Cu, Zn, Ni e Pb em função da acidez para dois solos e verificaram aumento da competição dos íons metálicos à medida que eram aumentadas suas concentrações iniciais. Em geral, a afinidade dessas espécies metálicas para ambos os solos foi $Pb > Cu > Ni \geq Cd \sim Zn$.

Echeverria et al. (1998) também usaram isotermas para explicar o desempenho competitivo de Cd, Cu, Pb, Ni e Zn em três solos e concluíram que o Cu e o Pb foram adsorvidos em grandes quantidades e com força de ligação relativamente mais elevada que para o Cd, Ni e Zn. A competição entre as espécies metálicas avaliadas variou tanto em intensidade quanto ao tipo de solo. Nesse caso, a adsorção seria mais relacionada ao teor de matéria orgânica dos solos estudados, o que gerou a formação de complexos estáveis.

Fontes et al. (2000) mediram a adsorção de íons metálicos tóxicos em três solos. Os autores apontaram que há grande redução no teor de Cd e Zn adsorvidos por solos tropicais devido ao efeito competitivo com Cu e Pb, sendo as isotermas de adsorção mais bem ajustadas a um modelo polinomial quadrático. Eles também observaram redução menos acentuada na adsorção de Cu e de Pb em decorrência da competição com outros cátions.

Porém, nesses experimentos, as concentrações dos elementos não eram equimolares, o que dificulta a comparação do comportamento entre as espécies metálicas (LOPES, 2009).

Moreira (2004) avaliou a adsorção de Cd, Cu, Ni e Zn em diversos solos do estado de São Paulo e concluiu que na maioria dos solos estudados o Cu e o Zn mostraram maior afinidade de adsorção que o Ni. Jalali e Moharrami (2007) estudaram a adsorção competitiva para dez solos calcários e verificaram que o Cu, Zn e Ni foram os elementos mais fortemente adsorvidos pelos solos, enquanto Mn e Cd foram os menos adsorvidos. Pierangeli et al. (2007) estudaram o comportamento adsorptivo de Cd, Cu e Pb para dois latossolos, de mineralogias contrastantes, em sistemas competitivos e não competitivos. Os autores concluíram que para sistemas competitivos houve redução na adsorção desses elementos, sendo mais intensa para Cd, o que indica maior predisposição deste íon à movimentação no perfil dos latossolos.

Gomes et al. (2001) avaliaram a seletividade de adsorção de espécies metálicas em solos brasileiros. A sequência de seletividade mais comum observada foi $Cr > Pb > Cu > Cd > Zn > Ni$, sendo que Cr e Zn trocaram de posição com o Pb e o Ni, respectivamente, para alguns dos solos avaliados. Os autores concluíram, via correlações estatísticas, que os atributos do solo que mais bem explicaram a seletividade de adsorção foram: acidez, para Pb; acidez e CTC, para Cd, Cr e Ni; e teores de carbono orgânico, argila, gipsita, para Cu. Ainda, foi observado que o teor de Zn adsorvido não se correlacionou significativamente com os atributos químicos e mineralógicos como pH, CTC, carbono orgânico e teores de argila, óxidos de Fe e de Al, hematita, goetita e gipsita.

3.4.1.4 Descrição da adsorção

Existem várias maneiras de se descrever o fenômeno da adsorção de espécies metálicas no solo. A escolha de um método irá depender dos objetivos traçados pela pesquisa e, principalmente, do nível de aprofundamento que se deseja atingir a respeito da adsorção.

Giles et al. (1974) classificaram as isotermas de adsorção com base em suas inclinações iniciais e curvaturas, separando-as em quatro classes, de acordo com determinadas características: *H* para alta afinidade; *L* para Langmuir; *C* para fracionamento constante e *S* para aquelas com formato sigmoidal. Sposito (1989) debateu a interpretação dessa classificação e sua significância para a adsorção de espécies químicas no solo, mostrando exemplos para cada grupo. A isoterma do tipo *L* é a mais comum em estudos de química do solo (SPOSITO, 1989; HINZ, 2001).

O emprego de isoterma de adsorção para explicar o comportamento de espécies metálicas em solos e sedimentos já foi descrito para muitas situações (ECHEVERRIA et al., 1998).

Para condições tropicais, tem-se observado um crescente empenho no sentido de formar uma base de dados sobre o comportamento das espécies metálicas em solos altamente intemperizados. Casagrande et al. (2008) estudaram a aplicabilidade de diferentes isotermas na adsorção de Zn em solos intemperizados, permitindo boa comparação entre a adsorção dos íons metálicos entre os solos de composição mineralógica semelhante.

Da mesma forma, Dias et al. (2001), empregando isotermas de adsorção para confrontar o comportamento de Cd em dois Latossolos e um Nitossolo, observaram maior adsorção do íon metálico pelo Nitossolo do que pelos demais, além de terem obtido parâmetros para estudos de correlação entre a adsorção de Cd e a composição dos solos.

Jordão et al. (2000), utilizando isotermas de adsorção para descrever a adsorção de Cu em um latossolo com elevado teor de matéria orgânica, relataram duas porções lineares nas isotermas da espécie metálica, sugerindo que o íon estaria ligado aos sítios de adsorção das partículas do solo de duas formas, pela formação de complexo, nas concentrações mais baixas do elemento, e por meio de interações eletrostáticas ou força de van der Waals, nas doses mais elevadas de Cu.

Modelos empíricos descrevem dados experimentais de adsorção sem base teórica e normalmente são úteis para uma descrição válida somente para as condições em que o experimento foi desenvolvido. Entretanto, sua utilidade pode ser estendida por considerarem alguns mecanismos adicionais, tais como a competição por sítios de adsorção ou a heterogeneidade da superfície da fase sólida (ALMEIDA, 2009).

Os modelos empíricos mais conhecidos são as equações de Langmuir e Freundlich. Os modelos eletrostáticos ou químicos ou de complexação de superfície dão uma descrição molecular da adsorção levando-se em conta o equilíbrio químico, além de calcularem valores de propriedades termodinâmicas. O maior avanço desses modelos foi considerar a espécie iônica e a superfície adsorvente como espécies carregadas, além da possibilidade de ser aplicado a solos e minerais sob diferentes condições de pH, força iônica e concentração do soluto (GOLDBERG,

1983, 1992), como verificado por Casagrande (1993), Casagrande (1997) e Casagrande et al. (1998) para solos ácricos do estado de São Paulo.

3.4.1.4.1 *Isoterma de Langmuir*

Langmuir sugeriu em 1918 uma teoria para explicar a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O modelo fundamenta-se na hipótese de movimento das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente, de modo que, à medida que mais moléculas são adsorvidas, há uma distribuição uniforme constituindo uma monocamada que recobre toda a superfície (AMUDA et al., 2007).

A teoria de Langmuir emprega o conceito dinâmico do equilíbrio de adsorção que estabelece a igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção. São utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não há interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

A expressão da isoterma de Langmuir é representada pela equação (1):

$$X/M = \frac{(Q_m \times K_L \times C_e)}{(1 + Q_m \times C_e)} \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

K_L é a constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($L\ g^{-1}$);

Q_m é uma constante relacionada com a energia de adsorção ($L\ mg^{-1}$);

C_e é a concentração do adsorbato no equilíbrio ($mmol\ L^{-1}$);

XM é a quantidade adsorvida por grama do adsorvente ($mmol\ g^{-1}$).

Os parâmetros de adsorção Q_m e K_L podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação linearizada de Langmuir é expressa na equação (2).

$$\frac{C_{eq}}{\frac{X}{M}} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{Equação (2)}$$

A representação gráfica de $C_e/(x/m)$ em função de C_e é uma reta com interseção $1/(K_L Q_m)$ e inclinação $1/K_L$.

O parâmetro de equilíbrio R_L permite prever a forma da isoterma de adsorção, indicando se a adsorção é favorável ou desfavorável e pode ser calculado pela equação (3).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L Q_m} \quad \text{Equação (3)}$$

A Tabela 2 indica a relação entre o valor R_L e a possibilidade de adsorção.

Tabela 2 – Fator de separação e tipo de Isoterma.

Fator de separação (R_L)	Tipo de Isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

Fonte: PORPINO, 2009. p. 27.

3.4.1.4.2 *Isoterma de Freundlich*

A equação de Freundlich foi introduzida, aceitando-se uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que estabelece um tratamento válido quando não existe interação considerável entre as moléculas do adsorbato (MEZZARI, 2002).

O modelo de Freundlich admite adsorção em multicamadas (KALAVATHY et al., 2005). A capacidade de adsorção Q_e é dada pela equação (4).

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Equação (4)}$$

Em que:

K_F é a constante de Freundlich (mg g^{-1});

n é um parâmetro empírico;

A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção.

Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. Em sua representação linear a equação de Freundlich assume a forma da equação (5).

$$\log \frac{X}{M} = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Equação (5)}$$

O gráfico de $\log X/M$ em função de $\log C_e$ é uma reta com interseção igual a $\ln K_F$ e inclinação igual a $1/n$.

3.4.2 Complexação Orgânica

Um dos principais mecanismos que governam a solubilidade e biodisponibilidade de espécies metálicas no sistema solo é a complexação de íons metálicos pela matéria orgânica do solo (ROSS, 1994).

A matéria orgânica do solo consiste de uma mistura de resíduos de origem animal e vegetal, em diferentes estágios de decomposição, além de substâncias sintetizadas biológica e quimicamente (ROSS, 1994).

Em termos de capacidade de ligação e transporte de elementos tóxicos, sabe-se que os ácidos húmicos retêm espécies metálicas, mas seu tamanho molecular e configuração conferem a essas substâncias menor mobilidade através dos poros do solo, diminuindo sua mobilidade no perfil, sendo muito aplicado para remediação de solos contaminados na função de reter espécies metálicas diminuindo a lixiviação destas e possível posterior contaminação do lençol freático. A importância dos ácidos húmicos reside, portanto, no potencial de imobilização de íons metálicos (KABATA-PENDIA; PENDIAS, 1984).

Parece não existir um consenso nas referências bibliográficas a respeito da sequência de estabilidade das ligações entre íons metálicos e as substâncias húmicas da matéria orgânica. Atributos já mencionados como concentração do metal, pH da solução de equilíbrio e quantidade de substâncias húmicas podem afetar as reações de adsorção (SCHNITZER, 1978). O autor sugeriu a seguinte sequência de adsorção de espécies metálicas nos ácidos húmicos:

pH = 3,7: Hg = Fe > Al > Pb > Cu > Cr > Cd = Ni = Zn > Co > Mn

pH = 4,7: Hg = Fe = Pb = Cu = Al = Cr > Cd = Ni = Zn > Co > Mn

$$\text{pH} = 5,8: \text{Hg} = \text{Fe} = \text{Pb} = \text{Al} = \text{Cr} = \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Mn}$$

Ainda que a ligação entre as espécies metálicas e a matéria orgânica possa ser vista como um processo de troca iônica entre os íons H^+ e os íons metálicos nos grupos funcionais ácidos, o elevado grau de seletividade apresentado pela matéria orgânica por determinadas espécies sugere que algumas delas são coordenadas diretamente com os grupos funcionais, via formação de complexos de esfera interna (McBRIDE, 1989).

A adsorção de espécies metálicas pela matéria orgânica é particularmente importante para Cu e Pb (SINGH, 1971; ROSS, 1994). O alto grau de seletividade da matéria orgânica com o Cu é ocasionado pela formação de complexos de esfera interna, também referidos como adsorção específica (MOREIRA, 2004).

Em concentrações baixas de Cu na solução, este será imobilizado pelos ácidos húmicos, mas, à medida que os sítios de ligação forte vão sendo saturados, uma quantidade maior de Cu será solubilizada pelos ácidos fúlvicos ou por compostos orgânicos mais simples (McBRIDE, 1989).

A formação de complexos de esfera interna com o Cu dá lugar ao mecanismo de complexação de esfera externa quando o Cu está em elevada concentração na solução do solo. O mecanismo de equilíbrio entre a formação desses dois tipos de complexos é sensível a fatores como acidez, extensão de ocupação dos íons metálicos nos sítios de adsorção e ao estado de hidratação da espécie metálica (McBRIDE, 1989).

3.4.3 Precipitação e Dissolução

Os mecanismos de precipitação, juntamente com os de adsorção e dessorção, são considerados os principais processos que controlam a concentração de íons metálicos na solução do solo (MOURA et al., 2006).

Em experimentos de adsorção, uma das dificuldades consiste em se diferenciar o que é adsorção química daquela que é conhecida como precipitação. Certas vezes existem formas de fazer tal distinção, no entanto, a formação de uma nova fase sólida durante o processo de adsorção não é conhecida (McBRIDE, 1989). Isotermas de adsorção que apresentam a mesma concentração de equilíbrio

para diferentes concentrações iniciais de uma espécie metálica normalmente refletem um mecanismo de precipitação (MOREIRA, 2004).

Os mecanismos de precipitação/dissolução bem como os de adsorção/dessorção são influenciados pela acidez e pelo potencial redox do solo. Em teoria, o processo de precipitação/dissolução acontece em um determinado pH e, de maneira contrária à adsorção, é menos dependente da quantidade de reagente ou diferentes superfícies minerais presentes no solo (ROSS, 1994).

3.5 Contaminação de solos por íons metálicos

Alguns elementos traço são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não são. Entretanto, mesmo aqueles essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo e água. Para elementos que possuem a característica de causar danos, a redução da exposição é a única maneira efetiva de se diminuir o risco ambiental e à saúde humana (GUILHERME et al., 2005).

A poluição dos sistemas aquáticos por espécies metálicas é um importante fator que atinge tanto o ciclo geoquímico desses elementos quanto a qualidade ambiental (KABATA PENDIA; PENDIAS, 2001). Entretanto, a poluição do solo por essas espécies tem merecido atenção especial sendo mundialmente reconhecida como um problema que pode representar sérios riscos à saúde humana e à qualidade do meio ambiente (GUILHERME et al., 2005).

Os solos apresentam propriedades únicas em relação aos outros constituintes da biosfera (ar água e biota), pois se apresentam não apenas como um dreno para poluentes, mas também como tampões naturais que controlam o transporte de íons metálicos e outras substâncias para a atmosfera (KABATA PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Alguns casos são conhecidos envolvendo a exposição de seres humanos a elementos tóxicos, como o ocorrido na Baía de Minamata onde pessoas foram intoxicadas por Hg derivado de efluentes da indústria de cloro-soda, conhecido como Mal de Minamata (TAKIZAWA, 2000), e a Doença de *Itai Itai*, devido à intoxicação pelo Cd advindo de resíduos de mineração que contaminaram campos de arroz (KASUYA, 2000).

3.6 Remediação de áreas contaminadas por elementos traço

A remediação de áreas contaminadas requer uma avaliação particular das propriedades dos solos e seus contaminantes (identificação, quantificação e distribuição) (ADRIANO et al., 1998).

O claro conhecimento dos fatores e possíveis processos desencadeados da contaminação possibilitam a seleção da tecnologia de remediação mais adequada e favorece o sucesso da mesma. Neste contexto, deve-se ainda levar em conta o uso do solo no futuro (MULLIGAN et al., 2001; PIERZYNSKI et al., 2005; CETESB, 2012).

Os solos quando impactados podem ter, por exemplo, sua atividade biológica diminuída (ADRIANO et al., 1998; ANDRADE et al., 2007). Para recuperar a integridade do solo em situações como esta, será necessário também mitigar os efeitos adversos da poluição (MULLIGAN et al., 2001; PIERZYNSKI et al., 2005; ANDRADE et al., 2007).

Porém, de forma agravante, certas técnicas de remediação empregam medidas drásticas para conter ou separar e extrair contaminantes, tais como o uso de solventes (PIERZYNSKI et al., 2005; CETESB, 2012; USEPA, 2012). Como exemplo, Adriano et al. (1998) constataram que a estrutura e as propriedades químicas e mineralógicas do solo podem ser modificadas quando submetidas à técnica de lavagem química. Nesta técnica, água, com ou sem aditivos tais como ácidos, surfactantes, agentes quelantes etc., é empregada para solubilizar os contaminantes. O emprego de aditivos reduz sensivelmente o tempo necessário para tratamento do solo (MULLIGAN et al., 2001).

Vários são os métodos disponíveis para a remediação de solos, cada uma deles apresentando vantagens e limitações, além da variação da eficiência em função das características do meio e do contaminante. Grande parte das tecnologias para remediação é desenvolvida para solucionar problemas locais de contaminação, o que destaca a relevância de estudos caso a caso. Além da adaptação das bases tecnológicas para diferentes locais, em alguns casos mais de uma tecnologia deve ser empregada para uma descontaminação mais eficiente (GUILHERME, 2005; PIERZYNSKI et al., 2005; USEPA, 2012). Vale lembrar ainda que, as tecnologias envolvendo obras de engenharia ou escavações e transporte do solo oneram

consideravelmente, o custo da remediação (MENCH et al., 1998; BOISSON et al., 2005).

A medida que o conhecimento acerca da remediação de locais contaminados aumenta, novos métodos para descontaminação, mais efetivos, permanentes e financeiramente viáveis, tornam-se disponíveis. Os Estados Unidos, assim como Canadá e União Europeia são os pioneiros destas tecnologias em áreas experimentais, projeto piloto e mesmo em extensas áreas (OSTE et al., 2002; LOMBI et al., 2003; NACHTEGAAL et al., 2005).

Em todas essas experimentações, as técnicas de estabilização têm-se destacado como um meio eficaz para remediação de solos contaminados, além de resultar em uma relação custo/benefício mais acessível quando comparada com os métodos de descontaminação tradicionais (ADRIANO et al., 1998; PIERZYNSKI et al., 2005). O método de estabilização refere-se a um grupo de métodos de remediação, os quais previnem ou diminuem a liberação de espécies metálicas em concentrações tóxicas dos solos ou resíduos contaminados, pela adição de materiais chamados amenizantes (USEPA, 2012).

Estudo realizado por Pereira e Arruda (2003) mostra a aplicabilidade de vermicomposto em processos de adsorção de espécies metálicas. Os resultados mostram alta adsorção de íons Cd^{+2} e, segundo os autores, baseado nas propriedades do vermicomposto (como alta CTC), pode-se inferir que ele é capaz de reter outros metais com eficiência, podendo ser utilizado no tratamento de solos com alta concentração de elementos tóxicos.

3.7 Vermicompostagem

A matéria orgânica empregada como corretivo do solo empobrecido provém dos esterco de animais e os adubos verdes. A esses materiais seguem-se outros, que são o lodo de esgoto, o lixo urbano domiciliar, a turfa e o vermicomposto (KIEHL, 1985).

Para ser compatível com o uso na agricultura, o composto tem que ser transformado em matéria orgânica suficientemente estabilizada (KIEHL, 1985). A vermicompostagem é uma técnica que vem sendo largamente empregada para estabilização de matéria orgânica recente, em um curto período de tempo. Essa estabilização é realizada pelo metabolismo das minhocas ao se alimentarem desse

material. O vermicomposto é o produto final, estabilizado, da vermicompostagem (FIALHO, 2003).

As minhocas ingerem diariamente uma quantidade de material equivalente ao seu próprio peso. De todo material ingerido por elas, cerca de 60 % é transformado em vermicomposto. As minhocas ingerem e digerem os resíduos orgânicos, excretando dejetos com formas especiais, constituídos de agregados de terra e matéria orgânica, que recebem o nome de coprólito. Esses coprólitos contêm nutrientes de plantas em alta concentração devido ao metabolismo da minhoca LANDGRAF, et al., 1999).

O material excretado encontra-se em estado mais avançado de humificação, sendo de fácil assimilação pelas raízes das plantas. Os coprólitos são pobres em argila e ricos em matéria orgânica, nitrato, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. Apresentam alta capacidade de troca catiônica, saturação por bases, umidade e capacidade de neutralização dos solos originais, quer eles sejam ácidos ou alcalinos (LANDGRAF et al., 1999).

O vermicomposto, conhecido também como húmus de minhoca, é rico em matéria orgânica e reconstitui a estrutura física e biológica do solo. Agindo como fertilizante natural, neutraliza a solução do solo, eleva a concentração de nutrientes e a resistência das plantas contra pragas e doenças (LANDGRAF et al., 1999). Diminui-se, assim, o uso de adubos químicos e agrotóxicos.

Uma matéria-prima comumente empregada na vermicompostagem é o esterco bovino. Aquino et al. (1994), já considerava que uma avaliação dos resultados obtidos a partir da utilização do esterco bovino na obtenção do vermicomposto torna-se difícil, algumas vezes, quando diferentes experimentos são comparados. Isto, em função da qualidade do próprio esterco ser consideravelmente variável em decorrência da espécie animal, da raça, da idade e do material utilizado na cama, sendo que o regime alimentar é o que mais pode sofrer interferência do criador, alterando a qualidade e quantidade do alimento e, conseqüentemente, a dos dejetos (FIALHO, 2003).

3.8 Matéria Orgânica do solo

A matéria orgânica do solo (MOS) é componente fundamental na qualidade dos sistemas agrícolas sendo seu teor e qualidade os fatores mais importantes que

mantêm a fertilidade dos solos e a sustentabilidade dos agroecossistemas (REEVES, 1997).

Por atuar em várias propriedades físicas, químicas e biológicas do solo, a matéria orgânica é importante constituinte do ecossistema e fundamental para seu adequado funcionamento (DICK et al., 2009).

Há diversas definições diferentes para a matéria orgânica do solo. Segundo Encyclopedia of Soil Science (2006), a definição para MOS consiste em todos os derivados de materiais vegetais e animais incorporados ao solo ou dispostos sobre sua superfície, na forma viva ou nos vários estágios de decomposição, mas exclui-se a parte aérea das plantas. Segundo Dick e colaboradores (2009), o conceito de matéria orgânica do solo é tema de discussão na comunidade científica e, por ainda não estar consensualmente definido, autores ou grupos de pesquisadores demonstraram entendimentos distintos do que seja a matéria orgânica do solo.

A matéria orgânica do solo pode ser agrupada em substâncias húmicas e não húmicas. A fração não-húmica inclui todas as classes de compostos presentes nos organismos vivos, tais como carboidratos, proteínas, peptídeos, ácidos graxos, ligninas e outros. A fração húmica é formada por substâncias de massa molecular mais elevada e variável. Essas substâncias não apresentam características químicas e físicas bem definidas, apresentam coloração amarela à marrom escura e são classificadas de acordo com sua solubilidade: ácido húmico é a fração da substância húmica solúvel em meio alcalino; ácido fúlvico é a fração solúvel em ácido e base e humina é insolúvel em ambos (STEVENSON, 1982; KUMADA, 1987).

3.9 Importância da matéria orgânica para o solo

A matéria orgânica tem grande importância em solos de ambientes tropicais e subtropicais como fonte de nutrientes para as culturas, na imobilização de cátions, complexação de espécies metálicas e de micronutrientes, estabilidade da estrutura, infiltração e retenção de água, aeração, e serve como fonte de carbono e energia aos micro-organismos heterotróficos, constituindo-se, assim, num componente fundamental do potencial produtivo desses solos (BAYER; MIELNICKUK, 2008; STEVENSON, 1994).

Em vegetação natural, o conteúdo de matéria orgânica do solo encontra-se estável. O uso agrícola altera esse teor, sendo observada uma redução acentuada

quando utilizados métodos de preparo com intenso revolvimento do solo e sistemas de cultura com baixa adição de resíduos vegetais. Nessa ocasião é estabelecido um processo de degradação das condições químicas, físicas e biológicas do solo, além da perda da produtividade das culturas (BAYER; MIELNICZUK, 2008; MIELNICZUK, 1999).

A manutenção ou recuperação dos teores de matéria orgânica e da qualidade do solo pode ser alcançada adotando-se sistemas de manejo que priorizem um maior aporte de carbono ao solo, no sentido de haver um melhor balanço no fluxo de carbono levando a uma mitigação das emissões de CO₂ (BAYER; MIELNICZUK, 2008; BAYER et al., 2000). Sánchez-Monedero et al (2002), afirmam que a aplicação de compostos mais humificados proporciona um efeito mais duradouro na matéria orgânica do solo.

3.10 Substâncias húmicas

Os solos são formados de uma parte inorgânica e outra orgânica. A matéria orgânica presente no solo, turfa, sedimentos e água consiste de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição, que resultam de degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais e de atividades sintéticas dos micro-organismos (COTTA, 2008).

De todos os componentes do solo, a matéria orgânica é, sem dúvida, um dos principais constituintes. Em geral, a fração orgânica do solo tem um papel fundamental na regulação dos processos químicos que ali ocorrem, influi sobre as características físicas e é o centro de quase todas as atividades biológicas, incluindo fauna, flora e sistemas de raízes de plantas superiores (ALLISSON, 1982).

Como dito anteriormente, a matéria orgânica pode ser dividida em substâncias húmicas e substâncias não húmicas. As substâncias não-húmicas apresentam características químicas bem definidas: incluindo-se nesse grupo carboidratos, as proteínas, os peptídeos, os aminoácidos, os ácidos graxos, as ceras e os ácidos orgânicos de massa molar baixa. Esses compostos são mais facilmente degradados por micro-organismos possuindo, portanto, curto tempo de vida no ambiente (COTTA, 2008).

As substâncias húmicas não apresentam propriedades químicas e físicas bem definidas, tais como: ponto de fusão, índice de refração, composição elementar,

espectro na região do UV etc. Essas substâncias, que se dividem em ácido húmico, ácido fúlvico e humina, pertencem a um grupo heterogêneo de compostos originários da degradação química e biológica de resíduos de plantas e da atividade metabólica de micro-organismos (KONONOVA, 1966; STEVENSON, 1994). Com isso, os produtos formados tendem a associar-se em estruturas complexas que são mais estáveis que os materiais de origem (SCHNITZER; KHAN, 1978).

Esses compostos são constituídos de estruturas poliméricas amorfas em vários graus de polidispersão, de cor escura, caráter ácido, predominantemente aromático, hidrofílicas e massa molar entre algumas centenas até milhares de daltons (COTTA, 2008). As substâncias húmicas presentes no vermicomposto são macromoléculas amorfas que podem existir como partículas tridimensionais ou como envoltório de partículas minerais (ATIYEH et al., 2002).

Além disso, são encontrados na literatura dados de substâncias húmicas contendo frações de massa molar variando desde 340 a valores superiores a 8500 (MESSIAS, 2004). Contudo, nenhum conceito com aceitação geral é encontrado, dada a sua natureza complexa e heterogênea. Alguns estudos colocam em evidência sua natureza polimérica, outras a solubilidade ou ainda a sua coloração escura. Atualmente, a definição mais aceita é de que substâncias húmicas são biopolímeros, possuindo alto poder de interagir com íons metálicos e moléculas orgânicas de baixa massa molar (COTTA, 2008).

Suas propriedades físico-químicas estão relacionadas à conservação do solo, complexação, transporte e biodisponibilidade de metais, interação com pesticidas etc. (MITCHELL, 1997).

Em termos de composição química, as substâncias húmicas apresentam anéis aromáticos substituídos, os quais são geralmente grupos carboxílicos, hidroxílicos e carbonílicos. Em termos de propriedades físicas, as substâncias húmicas são materiais de cargas variáveis, nos quais os grupos carboxílicos e fenólicos dissociam-se gradualmente quando há aumento do valor de pH, liberando para o meio íons H^+ . Isto leva à formação de cargas negativas que criam sítios trocadores de cátions (COTTA, 2008).

3.10.1 Propostas de estruturas químicas para os ácidos húmicos

Ainda não há um modelo estrutural para as substâncias húmicas que explique totalmente a composição química, a estrutura, a forma e o tamanho, sendo que os modelos que existem geram controvérsias e discussões (ROCHA et al., 2011; MACCARTHY, 2001; PICCOLO, 2001).

Antigamente, estruturas basicamente aromáticas eram as mais aceitas (KONONOVA, 1966; SCHNITZER, 1878; STEVENSON, 1994). Apesar disso, devido principalmente ao uso da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, constatou-se que o grau de aromaticidade era muito menor do que o esperado, e Schulten e Schnitzer (1993) propuseram uma estrutura de ácido húmico, incorporando grandes porções alifáticas, como mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Modelo macromolecular de ácido húmico mostrando os diversos grupos funcionais, estruturas aromáticas e alifáticas adaptado por Schulten e Schnitzer (1993). Fonte Schulten e Schnitzer (1993)

O modelo para ácidos húmicos proposto por Schulten e Schnitzer (1993) apresenta cadeias alifáticas longas, grupos OH fenólicos livres e ligados, quinonas, oxigênio presente como grupos carboxílicos, fenólicos, hidroxílicos, ésteres e éteres, nitrogênio presente como estruturas heterocíclicas e como nitrilas. A composição elementar da estrutura do ácido húmico é $C_{308}H_{328}O_{90}N_5$. Pressupunha-se que as

substâncias húmicas seriam macromoléculas orgânicas, com características similares às macromoléculas biológicas como, proteínas, polissacarídeos, ácidos nucleicos e lignina (SWIFT, 1989).

Nos modelos propostos mais recentemente (SCHULTEN; SCHNITZER, 1997), têm-se observado que a estrutura de ácidos húmicos contém espaços vazios de diferentes tamanhos, onde poderiam alojar-se outros compostos orgânicos, hidrofílicos ou hidrofóbicos, como carboidratos e materiais proteínicos, lipídios, agrotóxicos e outros poluentes (Figura 3). Elementos inorgânicos também poderiam estar presentes, como por exemplo, argilas, óxidos e hidróxidos (SCHULTEN; SCHNITZER, 1997), o que foi confirmado pela pesquisa de Wandruska (1998), que definiu a estrutura das substâncias húmicas como uma estrutura pseudo-micelar de natureza polimérica.

A Figura 3 apresenta uma proposta de estrutura tridimensional, tomando-se por base a macromolécula da Figura 3, obtida a partir de modelamento molecular.

Figura 3– Modelo conceitual proposto pela teoria macromolecular: ácido húmico proposto por Schulten e Schnitzer (1997), carbono = azul; oxigênio = vermelho; nitrogênio = preto e hidrogênio = branco. As letras A, B e C indicam os espaços “vazios” presentes na molécula das substâncias húmicas capazes de interagir com outros compostos.

A reatividade das substâncias húmicas é devida, principalmente, a quatro características estruturais (SPOSITO, 1989; REZENDE, 1999): hidrofilicidade, carga macromolecular, polifuncionalidade e labilidade estrutural.

Outro modelo mais recente que tenta explicar as características observadas para as substâncias húmicas é denominada supramolecular. Esse modelo propõe que as substâncias húmicas em solução formem grandes agregados húmicos, os quais são estabilizados por ligações fracas como interações hidrofóbicas (WERSHAW, 1986; BARAK; CHEN, 1997). Existe também a proposta de que as substâncias húmicas são provenientes de produtos de degradação enzimática de plantas e complexos de lignina (WERSHAW, 1986, 1993). Essa proposta foi embasada por Conte e Piccolo (1999) que deu origem à teoria supramolecular (PICCOLO, 2001, 2002), na qual substâncias húmicas são formadas por moléculas pequenas e heterogêneas de diversas origens, auto-organizadas em conformações supramoleculares, o que explicaria o grande tamanho molecular aparente das substâncias húmicas.

No conceito supramolecular, os ácidos fúlvicos seriam formados por pequenas micelas estáveis que permanecem dispersas devido à repulsão das cargas negativas originadas a partir da dissociação da grande quantidade de grupos ácidos presentes na estrutura, como por exemplo, os carboxílicos, em qualquer valor de pH. As micelas de ácidos húmicos podem aproximar-se o suficiente para formar agregados de elevada massa molecular por apresentarem uma menor quantidade de grupos funcionais ácidos (PICCOLO et al., 1996).

3.11 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) tem sido amplamente utilizada para a pesquisa de substâncias húmicas (SH) e tem fornecido considerável entendimento sobre a natureza, reatividade e arranjo estrutural dos grupos funcionais nas SH (BRAVARD; RIGHI, 1991; HORBE et al., 2004; MAFRA et al., 2007).

Espectros no infravermelho de SH resultam da absorção da radiação infravermelha por uma mistura complexa de moléculas que são por si próprias multifuncionais. O resultado do espectro de infravermelho possui uma variedade de bandas que podem indicar diferentes grupos funcionais presentes nesta mistura complexa (STEVENSON, 1994).

A radiação de infravermelho é a parte do espectro eletromagnético entre a região visível e as microondas. A região de maior interesse para a espectroscopia é de 4000 a 400 cm^{-1} (LOPES, 2010).

Os espectros na região do infravermelho das SH geralmente mostram bandas largas provavelmente devido à sobreposição das bandas de absorção dos constituintes individuais da mistura heterogênea de grupos que constituem as SH (ABBT-BRAUN, 1992).

Os principais grupos de absorção no infravermelho nas substâncias húmicas são observados na Tabela 3:

Tabela 3 – Bandas de absorção dos principais grupos funcionais no espectro no infravermelho (cm^{-1})

Região (cm^{-1})	Origem
3380	Estiramento OH do grupo fenólico (contribuição de OH alifático), H_2O e possivelmente NH
3030	Estiramento CH aromático
2930	Estiramento CH assimétrico
2840	Estiramento CH simétrico
2600	Estiramento OH de H ligado a $-\text{COOH}$
1720	Estiramento $\text{C}=\text{O}$ de $-\text{COOH}$
1610	Estiramento $\text{C}=\text{C}$ aromático e/ou estiramento $-\text{COO}^-$ assimétrico
1520-1525	Estiramento $\text{C}=\text{C}$ aromático, deformação N- H e estiramento $\text{C}=\text{N}$ de amidas
1450	Deformação $-\text{CH}$ de CH_3 e dobramento $-\text{CH}$ e $-\text{CH}_2$
1350	Estiramento $-\text{COO}$ simétrico e/ou dobramento $-\text{CH}$ de alifáticos
1270	Estiramento $-\text{C}-\text{O}$ de fenólico
1225	Estiramento $-\text{C}-\text{O}$ de deformação OH de $-\text{COOH}$
1170	Estiramento $-\text{C}-\text{OH}$ de alifáticos OH
1050 e 1040	Estiramento $-\text{C}-\text{O}$ de polissacarídeos ou derivados de polissacarídeos e $\text{Si}-\text{O}$ de impurezas silicatadas
830	Vibração CH fora do plano. Impurezas argilosas.
775	Vibração CH fora do plano

Fonte: Niemeyer, 1992

3.12 Espectroscopia UV-Vis

A radiação Ultravioleta (200 – 400 nm) e Visível (400 – 800 nm) provoca transições eletrônicas promovendo os elétrons ligantes (σ e π) e os não ligantes (n)

do estado fundamental para os estados excitados σ^* e π^* , denominados antiligantes (SILVERSTEIN et al., 1994), como mostrado na Figura 4:

Figura 4 – Diagrama dos vários tipos de excitação eletrônica que podem ocorrer em moléculas orgânicas.

A espectroscopia de absorção UV-Vis permite observar estas transições na forma de picos, cujas intensidades são proporcionais à probabilidade de ocorrência da transição e à concentração da molécula na amostra em estudo. Estes picos deveriam ser bem definidos, indicando uma única transição eletrônica, mas devido às associações dos estados vibracionais e rotacionais eles aparecem alargados formando bandas de absorção UV-Vis (FIALHO, 2007).

As principais características de uma banda de absorção são a sua posição e sua intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra transição eletrônica. Enquanto que, a intensidade de absorção depende de dois fatores: probabilidade de interação entre a energia radiante e o sistema eletrônico, e a diferença entre os estados: fundamental e excitado (SILVERSTEIN et al., 1994).

A absorção das substâncias húmicas no UV-Vis é influenciada pelo pH (que deve estar entre 7 e 8), tipo de solvente e concentração salina do meio (CHEN et al., 1977).

A parte da molécula orgânica responsável pela produção de cor nos compostos é denominada cromóforo. Em função da grande quantidade e

variabilidade de grupos cromóforos existentes nas macromoléculas húmicas, os espectros obtidos são geralmente formados pela sobreposição de várias bandas, sem picos definidos, apresentando absorção decrescente com o aumento do comprimento de onda (STEVENSON, 1994).

No estudo das substâncias húmicas de solo é comum à utilização da razão E_4/E_6 , que corresponde à razão entre as absorbâncias nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm. Para os AH de solo esta razão decresce com o aumento da massa molecular e da condensação dos anéis, sendo usada como um indicador do grau de humificação (STEVENSON, 1994). Assim se a razão E_4/E_6 é baixa pode ser um indicador do alto grau de condensação dos constituintes aromáticos e se for alta infere-se a presença de mais estruturas alifáticas (OUATMANE et al., 2002).

Segundo Stevenson (1994) a razão E_4/E_6 para ácidos húmicos extraídos de solos é menor que 5 e para os ácidos fúlvicos a razão está na faixa de 6,0 e 8,5.

3.13 Espectrometria de Absorção Atômica

Entre 1950 e 1960 a espectrometria de absorção atômica (AAS) revolucionou a determinação de elementos metálicos. Esta técnica que consistia na introdução de uma solução na amostra num atomizador com chama, através de um sistema de nebulização, foi desenvolvida e proposta no início dos anos 1950 por Alan Walsh, que publicou os resultados de seu trabalho na revista *Spectrochimica Acta*, em 1955, com o seguinte título: *“The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”*.

L'vov (1961) acreditou na potencialidade desta nova técnica, aperfeiçoando-a e introduzindo o conceito de atomização eletrotérmica (ETA) em 1959. Em 1961, L'vov publicou um trabalho onde a amostra era depositada na superfície de um eletrodo móvel de grafite e, em seguida, introduzida em um eletrodo de grafite revestido com uma folha de tântalo, o qual era aquecido eletricamente. A atomização da amostra em uma única etapa permitia alcançar uma grande melhora na sensibilidade da técnica, com menor consumo de amostra. A partir de 1963 começaram a surgir os primeiros equipamentos comerciais e, desde então, a técnica tem sido constantemente difundida e aperfeiçoada (AMORIM et al., 2008).

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETASS) é uma das técnicas que melhor atende aos pré-requisitos para a

determinação de baixas concentrações de elementos. A espectrometria de absorção atômica com chamas (FAAS) proporciona uma alta taxa de amostragem com baixo custo, limites de detecção da ordem de mg L^{-1} , repetibilidade e reprodutibilidade apropriada, porém os limites de detecção não são adequados para a determinação de muitos analitos. Os atomizadores eletrotérmicos na espectrometria de absorção atômica apresentam melhores limites de detecção, da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$, alta sensibilidade, boa seletividade, utilização de pequenos volumes de amostra (5 a 50 μL) e possibilidade de uma etapa de pirólise anterior à atomização, a qual permite o uso de estratégias para a preparação da amostra no próprio atomizador, sendo possível a análise direta de sólidos e suspensões (WELZ, 1985).

Embora o atomizador mais comum na espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) seja o forno de grafite, algumas limitações, como a necessidade de uma fonte de alta potência (5-7 kW), a necessidade de uma rede elétrica apropriada e um sistema de refrigeração adequado, acabam contribuindo para o alto custo do equipamento e, conseqüentemente, um alto custo analítico (ROLDAN; KRUG; NÓBREGA, 2006).

Deste modo, torna-se economicamente importante o desenvolvimento de uma técnica que seja capaz de unir os custos relativamente baixos da espectrometria de absorção com chama (FAAS) e os baixos limites de detecção e pequenas quantidades de amostras requeridas pela espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS) (CADORE et al., 2008).

Neste contexto, a atomização eletrotérmica em superfícies metálicas é uma alternativa de baixo custo, pois apresenta uma elevada vida útil e rápido aquecimento com uma fonte de baixa potência (150 W).

3.14 Espectroscopia de Fluorescência

Outra técnica que permite avaliar os grupos funcionais é a fluorescência (SENESI et al., 1991; MILORI et al., 2002). Em geral, os espectros de fluorescência permitem diferenciar os AH pela sua natureza e origem (SENESI et al., 1991). Uma intensidade de fluorescência baixa e comprimentos de ondas longos, característica típica de AH naturais com independência da origem, podem ser associados a compostos de alta massa molecular que possuem um sistema grande de elétrons π

conjugados e anéis aromáticos condensados, substituídos por grupos que atraem os elétrons tais como carbonila e carboxila (SENESI et al., 1991).

A matéria orgânica dissolvida apresenta propriedades óticas e uma parte desse material absorve radiação luminosa e a reemite parcialmente sob a forma de fluorescência. Essa propriedade é relevante nos sistemas orgânicos que apresentam conjugação (ligações π) e torna essa espectroscopia especialmente importante para análise de humificação e da capacidade de interação com íons metálicos (FIALHO, 2007).

Estruturas fluorescentes nativas ou incorporadas às SH constituem apenas uma pequena parte da macromolécula húmica, entretanto sua variedade e a dependência de suas propriedades, de parâmetros moleculares e ambientais moleculares, permitem a obtenção de informações sobre seu comportamento fluorescente e sobre a natureza química das substâncias húmicas (SENESI; LOFFREDO, 1999).

O uso da técnica de fluorescência nos estudos de SH está apoiado pela presença estável de várias estruturas fluorescentes intrínsecas à molécula húmica e seus precursores, particularmente anéis aromáticos, fenois e grupos quinona (SENESI et al., 1991). Algumas metodologias têm sido sugeridas na literatura (ZSOLNAY et al., 1999; KALBITZ; GEYER; GEYER, 1999; MILORI et al., 2002) no sentido de aplicar esta técnica para avaliação da humificação das SH.

Milori et al. (2002), ao excitarem as substâncias a 465 nm, observaram que esta absorção é mais ressonante com estruturas cuja concentração aumenta com o grau de humificação de ácidos húmicos. A partir desses estudos definiram que a área total sobre o espectro de fluorescência (A_{465}) é proporcional ao grau de humificação. Seus estudos foram realizados com amostras de ácidos húmicos extraídos de diferentes solos brasileiros, sob condições climáticas distintas e com diferenças texturais e mineralógicas.

Zsolnay et al., (1999) estabeleceram que as moléculas ao se tornarem mais condensadas e humificadas exibem uma resposta à fluorescência específica, a qual pode ser associada a sistemas insaturados conjugados e/ou a núcleos aromáticos (SENESI, 1990). Assim, Zsolnay et al. (1999) propõem um índice de humificação baseado na razão entre as áreas do último quarto (570 - 641 nm) dividido pela área do primeiro quarto (356 – 432nm).

Por fim, na metodologia proposta por Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) os espectros típicos de SH em geral apresentam duas bandas com a intensidade máxima em torno de 360 nm e 470 nm. A partir dessas informações, Kalbitz, Geyer e Geyer (1999) sugeriram a relação entre as intensidades nesses comprimentos de onda para avaliar o grau de humificação, sendo altos valores do índice relacionados com núcleos aromáticos.

4 Metodologia

4.1 Materiais e Reagentes

- Balança analítica Scientech SA-210
- Sistema de destilação de água Tecnal TE-180
- Sistema de filtração de água ultrapura (tipo Milli-Q)
- Estufa de secagem e esterificação Fanem 315-SE
- Forno de mufla EDG EDGCOM-1P
- Mesa agitadora Tecnal TE-140
- Centrífuga Hitachi Himac CR20B2
- pHmetro digital Tecnal modelo pH Meter TEC-2
- Espectrofotômetro TOC-V CPH Shimadzu, acoplado ao módulo para amostras sólidas SSM-5000A Shimadzu
- Espectrofluorímetro Hitachi F-4500
- Espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) Bomem MB-102
- Espectrofotômetro de UV-Vis Jasco V 630
- Absorção Atômica Varian 240FS
- Ácido fosfórico (H_3PO_4) Qhemis
- Ácido fluorídrico (HF) Qhemis
- Ácido clorídrico (HCl) Tedia
- Hidróxido de sódio (NaOH) Qhemis
- Hidróxido de potássio (KOH) Merck
- Cloreto de cálcio (CaCl_2) QM
- Cloreto de potássio (KCl) Merck
- Brometo de potássio (KBr) Spectrum
- Nitrato de Prata (AgNO_3) Merck
- Cloreto de amônio (NH_4Cl) Merck
- Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) Synth
- Extran neutro Merck
- Membrana de diálise 6000-8000 Da Spectra
- Água ultrapura com qualidade Milli-Q

4.2 Vidrarias e acessórios

Para o preparo das soluções, foram utilizadas vidrarias e acessórios volumétricos calibrados conforme critérios da norma ISO 17.025 (ISO 17025, 1999) por empresa competente credenciada pelo INMETRO e acreditada pela RBC (Rede Brasileira de Calibração).

4.3 Limpeza das vidrarias

Toda vidraria e demais utensílios utilizados foram, antes de sua utilização, imersos em solução ácida de HNO_3 10% por 24 horas. Em seguida, o material foi enxaguado exaustivamente: seis vezes em água corrente, três vezes em água destilada e uma vez com água ultrapura (Milli-Q®). A secagem foi feita em estufa a 60°C com exceção dos materiais volumétricos, os quais secaram a temperatura ambiente.

4.4 Caracterizações físico-química das amostras

Foi feita a caracterização físico-química das amostras, sendo elas: solo argiloso, solo arenoso, vermicomposto e misturas dos solos com o vermicomposto na razão de 1:1 (m/m).

Os solos utilizados neste trabalho foram coletados nas dependências do Instituto de Engenharia Aeronáutica localizado no campus II da USP São Carlos, amostrado na profundidade de 0-20 cm. Ambos caracterizam um solo não cultivado e sem histórico de contaminação.

O vermicomposto proposto como material adsorvente na remoção de íons metálicos foi adquirido comercialmente na Sobloco Agropecuária LTDA, situada na Rodovia Washington Luiz, km 218, s/n, em São Carlos – SP. O vermicomposto foi gerado a partir de esterco bovino decomposto por minhocas, cuja composição é de: 30 – 50% de matéria orgânica; 1,5 – 3% de nitrogênio; 0,5 – 2% de fósforo; 0,5 – 2% de potássio e 0,2 – 1,5% de carbono orgânico.

As amostras foram secas em estufa a $(60 \pm 5)^\circ\text{C}$ por 24 horas. Em seguida, maceradas até homogeneidade e peneiradas a 2 mm. Foram determinadas as propriedades químicas dos solos e do vermicomposto, como: acidez, teor de matéria orgânica, carbono orgânico total, capacidade de troca catiônica (acidez trocável,

bases trocáveis e CTC efetiva), teor dos ácidos húmicos; e físicas: umidade e análise granulométrica. Nessas determinações utilizaram-se as metodologias propostas pela Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e pelo Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) (EMBRAPA, 1997) (IAC, 2009).

4.4.1 Determinação da umidade das amostras a 100-110°C

Para determinar a umidade, 10 g das amostras (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto) *in natura* foram levadas à estufa por 24 horas a 100 - 110°C. Após esse tempo, deixou-se esfriar até massa constante, em dessecador, determinando-se a umidade pela equação 6 (EMBRAPA, 1997).

$$\%U_{(100-110^{\circ}\text{C})} = \frac{100(p - p_1)}{p} \quad \text{Equação (6)}$$

Onde:

p= massa em gramas de amostra *in natura*

p₁= massa em gramas da amostra seca a 100-110°C

4.4.2 Determinação do teor de acidez

Para a determinação do teor de acidez (medido em escala de pH), 10 g da amostra (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto) foram dissolvidos em 50 mL de solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹, com agitação periódica e ocasional durante 30 minutos, tendo, então, a acidez determinada. As leituras foram realizadas a temperatura de 25°C (NOGUEIRA; SOUZA, 2005). Foi utilizado um aparelho pHmetro digital Tecnal modelo pH Meter TEC-2.

4.4.3 Teor de matéria orgânica

Na determinação do teor de matéria orgânica, pesaram-se 10 g das amostras (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto) submetendo-o a uma calcinação em mufla à temperatura de 550°C durante um período de 4 horas. Após seu resfriamento em um dessecador, determinou-se seu percentual de matéria orgânica. Entende-se como teor de matéria orgânica, a diferença entre os sólidos totais e o conteúdo mineral obtido após a calcinação (NOGUEIRA; SOUZA, 2005).

4.4.4 Teor de carbono orgânico total

As análises de carbono orgânico total (TOC) foram realizadas oxidando 0,1 g das amostras (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto) a 900°C utilizando um fluxo de gás oxigênio (O₂) a 0,3 L min⁻¹. Utilizou-se um analisador de carbono TOC-V CPH Shimadzu, acoplado ao módulo para amostras sólidas SSM-5000A Shimadzu.

4.4.5 Capacidade de troca catiônica (CTC)

A capacidade de troca catiônica (CTC) foi calculada pela relação existente entre a acidez trocável e as bases trocáveis (NOGUEIRA; SOUZA, 2005).

Acidez trocável (AT): Em um erlenmeyer de 125 mL foram pesados 5,00 g das amostras (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto). Foram adicionados 50 mL de uma solução de KCl, 1,00 mol L⁻¹. Agitou-se a mistura por 30 minutos e, em seguida, filtrou-se a suspensão em papel de filtro, adicionando-se duas porções de 10 mL da solução de KCl 1,00 mol L⁻¹. Titulou-se o filtrado com solução de NaOH 0,01 mol L⁻¹. Pela Equação 7, determinou-se a acidez trocável. O valor obtido corresponde à soma das concentrações dos íons Al⁺³ e H⁺.

$$AT = [Al^{+3}] + [H^{+}] = (V \times C \times 100)/m \quad \text{Equação (7)}$$

Onde:

AT é a acidez trocável (cmol_c kg⁻¹)

C é a concentração da solução de NaOH (mol L⁻¹)

V é o volume de base gasto na titulação (L)

m é a massa de amostra (kg)

Bases Trocáveis (BT): Foram adicionados 5,00 g das amostras (solo, vermicomposto e mistura solo:vermicomposto) em um erlenmeyer de 125 mL juntamente com 50 mL de uma solução de NH₄Cl 1,00 mol L⁻¹. Agitou-se ocasionalmente a suspensão durante 30 minutos, a qual, em seguida, permaneceu-se em repouso por 24 horas. A suspensão foi filtrada e a solução obtida foi enviada para análise dos cátions metálicos: Ca⁺², Mg⁺², Na⁺ e K⁺. Estas determinações foram

realizadas no Laboratório de Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) – Departamento de Hidráulica e Saneamento (SHS) da Universidade de São Paulo (USP). As bases trocáveis são calculadas pela soma dos íons metálicos, conforme mostra a Equação 8.

$$BT = [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Na^{+}] + [K^{+}] \quad \text{Equação (8)}$$

Onde:

BT são as bases trocáveis ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

[ ] são as concentrações dos íons analisados ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

A CTC a pH 7 corresponde à soma das concentrações dos íons analisados na determinação da acidez e das bases trocáveis, conforme apresentado na Equação 9. Esta equação pode ser simplificada aplicando um cálculo direto, de acordo com a Equação 10.

$$CTC_{pH7} = [Al^{+3}] + [H^{+}] + [Ca^{+2}] + [Mg^{+2}] + [Na^{+}] + [K^{+}] \quad \text{Equação (9)}$$

$$CTC_{pH7} = AT + BT \quad \text{Equação (10)}$$

Onde:

CTC_{pH7} é a capacidade de troca catiônica a pH 7 ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

AT é a acidez trocável ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

BT são as bases trocáveis ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

[ ] são as concentrações dos íons analisados ($\text{cmol}_c \text{ kg}^{-1}$)

4.4.6 Determinação de Nitrogênio Kjeldahl

Em 1,0 g de amostra seca (a 60-65°C) e macerada, adicionaram-se 20 mL de H_2SO_4 ; a mistura foi levada ao bloco digestor, onde a temperatura foi, então, elevada a 350°C por 4 horas. Após esse período, a mistura torna-se uma pasta negra, se não, deixa-se mais 1 hora.

Em seguida foram adicionados lentamente 2 mL de H_2O_2 ou mais, até que se obteve uma solução cinza claro.

Esperou-se a solução esfriar a temperatura ambiente e diluiu-se a mesma para um volume de 100 mL. A determinação do nitrogênio foi realizada via espectrômetro Hach pelo Método 399 (Nitrogênio total Kjeldahl (NKT)) (BENETTI, 2011).

Para determinação da quantidade de N presente na amostra utilizou-se a equação 11:

$$TKN (mg\ kg^{-1}) = \frac{75 \times A}{B \times C} \quad \text{Equação (11)}$$

Onde:

A= mg L⁻¹ (leitura do aparelho).

B= massa da amostra para digestão (g).

C= Volume da amostra digerida (mL).

4.4.7 Análise granulométrica dos solos

A classe textural dos solos foi determinada via análise granulométrica, que foi feita no Laboratório de Geotecnia da EESC-USP. Para isso, em um béquer de 250 mL foram pesados 20 g da amostra e adicionados 100 mL da solução dispersante. A solução dispersante foi preparada adicionando 45,7 g de hexametáfosfato de sódio em 1 litro de água destilada, permanecendo em agitação até dissolução completa do reagente. O sedimento e a solução dispersante permaneceram em agitação mecânica a 30 rpm durante dezesseis horas. A suspensão foi transferida para uma proveta de 500 mL (5 cm de diâmetro) passando por uma peneira com malha de 0,05 mm. O volume da proveta foi completado com água destilada. O material retido na peneira de 0,05 mm foi lavado com um jato forte de água e seco em estufa a (105 ± 5)°C até peso constante (NOGUEIRA; SOUZA, 2005) (IAC, 2009).

A análise granulométrica foi dividida em duas etapas: análise de argila e silte (partículas menores que 0,05 mm) e análise das partículas maiores que silte, ou seja, areia e pedregulhos.

Argila e silte: as determinações das frações silte e argila foram realizadas seguindo a norma técnica NBR 7181/1984 (ABNT, 1984). Inicialmente, a solução foi agitada até completa suspensão das partículas. O densímetro foi inserido dentro da proveta e o tempo exato do início da sedimentação foi anotado. Foram realizadas

medições da densidade e da temperatura nos tempos: 0,5, 1, 2, 4, 8, 15 e 30 minutos e 1, 2, 4, 8 e 24 horas, a contar do início da sedimentação. Aproximadamente entre 15 e 20 segundos antes de cada leitura, o densímetro foi mergulhado lenta e cuidadosamente na dispersão. Após a leitura, o densímetro foi retirado da dispersão e colocado em uma proveta com água limpa, à mesma temperatura e volume da dispersão. O diâmetro máximo das partículas do sedimento em suspensão foi calculado de acordo com a Equação 12. O percentual deste particulado na suspensão foi calculado pela equação 13 (NOGUEIRA; SOUZA, 2005).

$$d = \sqrt{\frac{1000 \cdot \mu}{\delta - \delta_d} \cdot \frac{a}{t}}$$

Equação (12)

$$Q = N \cdot \frac{\delta}{\delta - \delta_d} \cdot \frac{V \cdot \delta_c \cdot (L - L_d)}{\frac{M_L}{(100 + h)} \cdot 100}$$

Equação (13)

Onde:

d é o diâmetro máximo das partículas (mm)

μ é o coeficiente de viscosidade da água (Tabelado)

δ é a massa específica dos grãos do solo (Tabelado)

δ_d é a massa específica do meio dispersor (g cm^{-3})

a é a altura de queda das partículas (Tabelado)

t é o tempo de sedimentação (s)

Q é a porcentagem de particulado na suspensão (%)

N é o percentual de material peneirado em 2 mm (%)

V é o volume da suspensão (mL)

L é a densidade na suspensão (g cm^{-3})

L_d é a densidade no meio dispersor (Tabelado)

M_h é o peso do material úmido (g)

h é a umidade do material (unidade)

Para efeito de cálculo, foram utilizados os valores de δ_d e δ_c iguais a $1,0 \text{ g cm}^{-3}$, o valor de V foi de 1.000 mL. Os valores Tabelados encontram-se na norma NBR 7181/1984 (ABNT, 1984).

Pedregulho e areia: as determinações das frações pedregulho e areia foram realizadas via peneiramento, utilizando o material retido na peneira de 0,05 mm. Foi utilizado um jogo de peneiras com as malhas: 4,8; 9,5; 19,0; 25,0; 38,0 e 50,0 mm. O sistema contendo todas as peneiras foi mantido em mesa agitadora durante dez minutos. A massa retida em cada fração foi anotada para cálculos posteriores. Calculou-se o percentual retido em cada peneira fazendo comparação com a massa inicial do sedimento (100%). A malha da peneira utilizada equivale ao d calculado na Equação 12. O percentual do sedimento retido na respectiva malha equivale ao Q calculado na Equação 13 (IAC, 2009).

Os solos foram classificados granulometricamente de acordo com os percentuais dos seus componentes: argila, silte, areia e pedregulhos. Esta classificação é feita em função dos intervalos de d (diâmetro máximo da partícula). Basta somar os respectivos valores de Q em cada faixa para se ter a composição real das amostras em estudo. Os componentes e seus intervalos granulométricos encontram-se na Tabela 4 (IAC, 2009).

Tabela 4 – Classificação granulométrica

Componente	Diâmetro Máximo
Argila	$d < 0,002 \text{ mm}$
Silte	$0,002 > d > 0,05 \text{ mm}$
Areias:	
<i>Fina</i>	$0,05 > d > 0,25 \text{ mm}$
<i>Média</i>	$0,25 > d > 0,5 \text{ mm}$
<i>Grossa</i>	$0,5 > d > 2 \text{ mm}$
Pedregulhos	$d > 2 \text{ mm}$

A classe textural dos solos foi determinada de acordo com o diagrama proposto pelo IAC (Instituto Agrônomo de Campinas), visto que tal classificação é feita em função dos percentuais dos componentes da amostra. Esse diagrama

recebe o nome de triângulo para determinação de classes texturais e é apresentado na Figura 5 (IAC, 2009).

Figura 5 – Triângulo para determinação de classes texturais.

4.5 Fracionamento das substâncias húmicas

O fracionamento das substâncias húmicas teve como objetivo o isolamento dos ácidos húmicos. O vermicomposto foi submetido a um processo de extração e purificação por diferença de solubilidade. A metodologia utilizada foi a recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). A extração foi realizada de acordo com os cinco passos a seguir (SWIFT, 1989).

- I. Em um becker de 1 L foram adicionados 100 g de vermicomposto e 1 L de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. A solução permaneceu em agitação manual durante 1 hora e, em seguida, esteve em repouso por mais 2 horas para decantação.
- II. O sobrenadante (ácidos húmicos, fúlvicos e resíduos de humina) foi separado por sifonação. O precipitado (humina) foi descartado. Ao sobrenadante foi adicionado 1 L de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. A solução permaneceu em

agitação manual durante 4 horas e, em seguida, manteve-se em repouso por mais 16 horas.

- III. Após a decantação, o precipitado (humina) foi descartado. O sobrenadante (ácidos húmicos e fúlvicos) foi centrifugado durante 20 minutos a 10.000 rpm para a eliminação da argila.
- IV. Com o auxílio de um conta-gotas, o sobrenadante foi acidificado adicionando uma solução de HCl 6 mol L⁻¹ até obtenção do pH da solução com valor entre 1 e 2. A suspensão permaneceu em repouso por mais 12 horas.
- V. Ao término, os ácidos húmicos estavam isolados no precipitado enquanto que o ácido fúlvico permanecia em solução. Os ácidos húmicos foram separados por sifonação.

4.6 Purificação dos ácidos húmicos

Os ácidos húmicos isolados foram purificados para eliminação de íons e substâncias indesejadas. A metodologia utilizada foi a recomendada pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS). A purificação foi realizada de acordo com os cinco passos a seguir (SWIFT, 1989).

- I. Inicialmente, os ácidos húmicos foram redissolvidos em solução de KOH 0,1 mol L⁻¹. O volume necessário foi anotado. A partir da Equação 14 calculou-se a massa de KCl necessária para completar uma concentração de íons K⁺ equivalente a 3,0 mol L⁻¹.

$$m_{KCl} = 14,91 \times V_{KOH} \quad \text{Equação (14)}$$

Onde:

m_{KCl} é a massa de KCl (g)

V_{KOH} é o volume gasto na redissolução (L)

- II. A massa de KCl calculada foi adicionada à solução sendo, em seguida, centrifugada a 15.000 rpm durante 20 minutos para a eliminação dos sólidos suspensos (impurezas).

- III. Ao sobrenadante obtido foi-se adicionando a solução de HCl $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ com agitação simultânea até que fosse atingido um pH da solução com valor entre 1 e 2. A suspensão foi então mantida em repouso por 16 horas. A solução foi centrifugada a 10.000 rpm durante 10 minutos. O sobrenadante foi descartado.
- IV. Em um becker de plástico, adicionou-se à solução HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, HF $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ até completa suspensão dos ácidos húmicos, permanecendo em repouso durante 16 horas. A solução foi centrifugada a 12.000 rpm durante 20 minutos.
- V. O precipitado foi transferido para uma membrana de diálise. As membranas foram preparadas segundo a metodologia de Mc Phie (1971) (MC PHIE, 1971). O material permaneceu em diálise em água ultrapura com constante reposição. A diálise procedeu até que a água apresentasse um teste negativo para cloreto. O teste para cloreto consiste no gotejamento de nitrato de prata (AgNO_3) em uma alíquota da água de diálise. Caso não se forme precipitado algum, indica-se não haver mais cloreto em solução. Este procedimento foi mantido durante aproximadamente sete dias, fazendo-se a troca da água duas vezes por dia. Após a diálise, as amostras foram congeladas e liofilizadas. Após a liofilização os ácidos húmicos foram macerados e armazenados em dessecador.

4.7 Caracterização dos ácidos húmicos

Um estudo espectroscópico dos ácidos húmicos foi realizado após sua extração e purificação. Foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho além das técnicas utilizadas na determinação do grau de humificação. O grau de humificação foi determinado por três metodologias diferentes: método UV, método por fluorescência em 465 nm e o método por fluorescência em 300 e em 520 nm , as quais terão seus resultados comparados. Os dois últimos métodos citados foram determinados via espectroscopia de fluorescência (EF).

Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR): Os espectros dos ácidos húmicos na região do infravermelho foram obtidos utilizando pastilhas de KBr, com resolução de 4 cm^{-1} e oito acumulações. Foram utilizadas aproximadamente $3,0 \text{ mg}$

de amostra e 97,0 mg de KBr. Foram analisados os números de onda no intervalo entre 4000 e 400 cm^{-1} . Foram obtidos os espectros de infravermelho tanto do vermicomposto diretamente como dos ácidos húmicos extraídos do próprio vermicomposto para efeito de comparação.

Determinação do grau de humificação: O grau de humificação foi determinado a partir de um estudo espectroscópico de soluções de ácido húmico em bicarbonato de sódio (NaHCO_3). As soluções foram preparadas por diluição de soluções de 2 mg de amostra em 10 mL da solução de NaHCO_3 0,05 mol L^{-1} e com pH 8. A solução foi diluída para 20 mg L^{-1} para realização dos ensaios. Os métodos utilizados na determinação do grau de humificação são:

- I. Método UV: Os espectros de absorção de radiação ultravioleta visível foram adquiridos no intervalo entre 200 e 800 nm. O grau de humificação, segundo este método, foi determinado pela razão entre as absorbâncias referentes aos comprimentos de onda 465 e 665 nm (MILORI et al., 2002).
- II. Método por fluorescência em 465 nm: Os espectros de fluorescência foram obtidos por emissão com excitação em 465 nm, em um intervalo de varredura entre 480 e 700 nm e com filtro aberto. A determinação do grau de humificação foi baseada na integração da área do espectro referente a este intervalo (MILORI et al., 2002).
- III. Método por fluorescência em 300 e em 520 nm: Os espectros de fluorescência foram obtidos no modo sincronizado no intervalo entre 300 e 520 nm simultaneamente, com filtro aberto e diferença de comprimento de onda ($\Delta\lambda$) igual a 55 nm. A determinação do índice de humificação foi realizada a partir da razão entre as intensidades de fluorescência em 400 e 360 nm, ou em 470 e 360 nm (KALBITZ et al., 1999).

4.8 Estudos de adsorção

Foram feitos estudos de adsorção para prever melhores parâmetros, tais como: acidez, massa de vermicomposto, concentração dos íons metálicos na solução mista e incorporação de matéria orgânica nos solos, para prever uma melhor adsorção de metais pelo vermicomposto.

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 de vácuo, com o objetivo de controlar e tentar manter constante a velocidade do fluxo. Este esquema está representado na Figura 6.

Figura 6 – Esquema utilizado nos experimentos de otimização das condições de tratamento.

Os estudos de adsorção para Pb, Cr e Cu foram conduzidos percolando a solução mista dos elementos através do vermicomposto contido na coluna. Após o tratamento, os eluatos foram coletados em frascos de vidro e determinados por espectroscopia de absorção atômica, para determinação das concentrações dos metais de interesse. Os metais foram quantificados antes e após o tratamento com vermicomposto.

4.8.1 Preparo da solução mista

A partir dos sais de nitrato de cada cátion, foram preparados dois litros de uma solução estoque de concentração igual a 500 mg L^{-1} . Para isso foi utilizada a massa de 1 grama de cada sal completando o volume com água ultrapura.

4.8.2 Parâmetros de adsorção

4.8.2.1 Efeito do pH da solução

O efeito do pH sobre a adsorção foi investigado pela percolação na coluna, tendo sido ajustado previamente o pH da solução mista nos valores pré-determinados com solução de HCl ou NaOH $2,00 \text{ mol L}^{-1}$. Foram feitas experiências a pH 0,9; 1,5; 2,5; 3,5; 4,5; 5,0 e 5,6.

4.8.2.2 Efeito da massa do vermicomposto

Analizou-se a influência da massa de vermicomposto na adsorção. Foram feitas experiências com as seguintes massas: 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 g. Foi escolhido o pH de 3,5, pois neste valor a precipitação dos íons metálicos é mais restrita.

4.8.2.3 Efeito da concentração inicial da solução mista

Para verificar o efeito da concentração inicial da solução mista sobre a capacidade adsorptiva do vermicomposto utilizaram-se concentrações da solução mista com os valores: 250, 500 e 750 mg L^{-1} .

4.8.2.4 Efeito da adição de vermicomposto na adsorção dos íons metálicos

Para verificar o efeito da adição de matéria orgânica (vermicomposto) em solos a fim de auxiliar na retenção de íons metálicos fez-se 3 razões de mistura 1:3; 1:1; 3:1 (solo:vermicomposto) (m/m) em um total de 10 gramas e percolaram-se através destas 75 mL da solução mista contendo as espécies metálicas de interesse.

4.8.3 Competição entre os íons metálicos pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto

Em uma mesma massa de vermicomposto (5,0 g) foram percoladas através da coluna 30 alíquotas de 25 mL da solução mista na concentração de 500 mg L^{-1} para cada íon metálico.

4.8.4 Estudo comparativo de adsorção nos solos

Depois da otimização dos parâmetros para adsorção no vermicomposto, foi feito um estudo com os solos em questão para ver a capacidade de adsorção destes.

Para isso, percolou-se a solução mista na coluna contendo as amostras dos solos individuais nos valores de 5,0; 10,0 e 15,0 gramas (para o solo argiloso e para o arenoso).

4.8.5 Isotermas de adsorção

Foram feitos experimentos para construção de cinco isotermas, sendo elas: solo arenoso, solo argiloso, vermicomposto, solo arenoso:vermicomposto e solo argiloso:vermicomposto, sendo as misturas na razão de 1:1 (m/m).

4.8.5.1 Preparo da solução do eletrólito suporte

Foi utilizado como eletrólito suporte uma solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ que foi preparada pesando-se 1,10 gramas do sal CaCl_2 ($\text{MM}=110,98 \text{ g mol}^{-1}$) e completando-se o volume com água ultrapura. A solução estoque bem como as soluções analíticas foram preparadas utilizando a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ como solvente.

4.8.5.2 Preparo da solução estoque

A solução estoque foi preparada a partir dos sais de nitrato de cada espécie metálica. Foram preparados 500 mL da solução estoque $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ pesando 0,121 gramas para o cobre; 0,200 gramas para o cromo e 0,166 gramas para o chumbo e completando o volume com a solução de CaCl_2 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

4.8.5.3 Preparo das soluções analíticas

A partir da solução estoque foram preparadas quatro soluções analíticas para construção das isotermas de adsorção, sendo a solução estoque também utilizada como um ponto. O volume foi de 100 mL e as concentrações: 0,01; 0,05; 0,10 e 0,50 mmol L⁻¹. Os volumes de solução estoque utilizados foram, respectivamente: 1,0; 5,0; 10 e 50 mL, completando o volume com a solução de CaCl₂ 0,01 mol L⁻¹.

4.8.5.4 Construção da isoterma de adsorção

Em frascos de 100 mL foram adicionados 2,0 g de amostra (solos e vermicomposto individuais e mistura solo:vermicomposto) juntamente com 20 mL da solução obtida a partir da solução estoque dos metais com solução de CaCl₂.

O recipiente foi mantido em agitação orbital em mesa agitadora durante 24 horas. Em seguida, as espécies metálicas foram quantificadas via Absorção Atômica.

A concentração dos metais adsorvidos nos solos é, em termos termodinâmicos, a concentração de equilíbrio (C_e). Esta concentração foi determinada pela diferença entre a concentração dos elementos em solução (C_s) e a concentração inicial (C_i).

Aos dados das concentrações obtidas foram aplicados aos modelos matemáticos para construção das isotermas de Langmuir e Freundlich.

- **Isoterma de Freundlich**

Para construção da isoterma de Freundlich, inicialmente foi calculada a concentração de equilíbrio (quantidade de íons metálicos adsorvidos na superfície do solo). Seu cálculo foi determinado pela Equação 15.

$$C_e = C_i - C_s \quad \text{Equação (15)}$$

Onde:

C_e é a concentração de equilíbrio (mg L⁻¹)

C_i é a concentração inicial dos metais (mg L⁻¹)

C_s é a concentração dos metais em solução (mg L⁻¹)

Em seguida, foi determinada a quantidade adsorvida por grama de solo $\left(\frac{X}{M}\right)$. Este cálculo se baseou na diferença entre a concentração inicial dos metais e a concentração de equilíbrio em função da massa de solo utilizado na adsorção, de acordo com a Equação 16.

$$\frac{X}{M} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad \text{Equação (16)}$$

Onde:

$\frac{X}{M}$ é a quantidade adsorvida por grama de solo (mmol g⁻¹)

C_i é a concentração inicial dos metais (mmol L⁻¹)

C_e é a concentração de equilíbrio (mmol L⁻¹)

V é o volume da solução de metais (L)

m é a massa de solo e /ou vermicomposto (g)

De acordo com o modelo matemático de Freundlich, ainda não é possível construir a isoterma de adsorção. Isso se dá pela presença de constantes que fazem parte da equação e são intrínsecas para cada par de adsorvente e adsorbato em estudo. Estas constantes são o K_f e o $1/n$ e podem ser determinadas após a linearização da equação da isoterma de Freundlich.

Na Equação 17 está apresentada a equação linear para a isoterma de Freundlich.

$$\log \frac{X}{M} = \left(\frac{1}{n} \right) \cdot \log C_e + \log K_f \quad \text{Equação (17)}$$

Onde:

$\frac{X}{M}$ é a quantidade adsorvida por grama de solo (mmol g⁻¹)

$\frac{1}{n}$ é a intensidade da adsorção

C_e é a concentração de equilíbrio (mmol L⁻¹)

K_f é a constante de Freundlich

Relacionando esta equação com uma equação da reta genérica ($y = ax + b$) é possível determinar as constantes e demais parâmetros contidos no modelo de adsorção proposto por Freundlich. Foram calculados os parâmetros lineares a e b utilizando o método dos mínimos quadrados. O valor de $1/n$ é o próprio termo a da equação da reta. O valor de K_f foi determinado aplicando a função inversa à logarítmica ao valor de b da equação da reta.

- **Isoterma de Langmuir**

Os cálculos envolvidos na construção das isotermas de Langmuir são mais simples que aqueles utilizados no modelo de Freundlich. O valor de C_e determinado pelo espectrofotômetro de absorção atômica é aplicado diretamente na equação matemática sem a necessidade de outros cálculos. O cálculo da quantidade adsorvida por grama de solo $\left(\frac{x}{M}\right)$ foi realizado conforme a Equação 16, apresentado no item anterior.

A Equação 18 apresenta a forma linearizada da isoterma de Langmuir

$$\frac{C_{eq}}{\frac{x}{M}} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad \text{Equação (18)}$$

Onde:

$\frac{x}{M}$ é a quantidade adsorvida de metal por grama de solo (mmol g^{-1})

K_L é a constante de Langmuir (L Kg^{-1})

Q é a quantidade máxima adsorvida (mg kg^{-1})

C_e é a concentração dos metais em solução (mmol L^{-1})

Relacionando esta equação com uma equação da reta genérica, foram calculados os parâmetros lineares a e b . A partir destes valores foram calculados os valores de K_L e Q . O valor de Q foi calculado dividindo 1 pelo valor de b da equação da reta. O valor de K_L foi obtido dividindo um pelo produto dos valores de Q e de a da equação da reta.

- ***Correlação entre os modelos de isoterma***

Para cada conjunto de adsorvente e adsorbato existe apenas um modelo de adsorção: Freundlich ou Langmuir. Outras isotermas podem ser encontradas na literatura, porém são modelos matemáticos aprimorados a partir destes dois e possuem pouca aplicação em análise ambiental.

Para saber qual modelo de isoterma melhor se adapta aos metais e aos solos estudados, confrontaram-se os coeficientes de correlação linear. Comparando-se os resultados, a isoterma com maior R indicará o modelo que melhor elucida o processo sortivo analisado.

O coeficiente de correlação linear foi calculado para cada modelo de isoterma em sua forma linearizada.

Todos os resíduos gerados na pesquisa foram encaminhados ao Laboratório de Resíduos Químicos do *Campus* de São Carlos, para o devido fim (ALBERGUINI et al., 2003, 2005).

5 Resultados e Discussão

5.1 Caracterização físico-química das amostras de solo e vermicomposto

Foram feitas as caracterizações das amostras no começo do experimento. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização física e química dos solos e do vermicomposto utilizado

Parâmetros	Solo argiloso	Solo arenoso	Vermicomposto
pH	3,59 ± 0,05	3,54 ± 0,04	5,95 ± 0,01
CTC (cmol _c kg ⁻¹)	4,47 ± 0,03	0,55 ± 0,01	18,77 ± 0,02
Umidade (%)	0,49 ± 0,20	0,26 ± 0,04	4,25 ± 0,01
Carbono orgânico (%)	1,25 ± 0,01	1,14 ± 0,01	21,68 ± 0,01
Teor de matéria orgânica (%)	4,51 ± 0,02	1,40 ± 0,04	37,99 ± 0,02

Todos os resultados expressam a média de 3 determinações.

5.2 Análise granulométrica dos solos

A Figura 7 mostra a curva de distribuição granulométrica dos solos utilizados.

Figura 7 – Curva de distribuição granulométrica dos solos utilizados.

Como podemos observar pela curva de distribuição granulométrica, os solos apresentam propriedades bem distintas, sendo o solo arenoso classificado como areia média a fina argilosa marrom clara e o solo argiloso como argila siltosa marrom avermelhado. A determinação da participação em massa dos diferentes tamanhos

das partículas fornece a composição textural do solo. O tamanho das partículas a que se refere cada fração textural é definido conforme o aspecto funcional da partícula, sendo assim, uma partícula mais grosseira (maior diâmetro) apresenta um comportamento muito diferente de uma partícula mais fina, podendo influenciar diretamente na adsorção de espécies metálicas.

A Sociedade Brasileira de Ciências do Solo adota as seguintes dimensões para cada partícula: argila (< 0,002 mm), silte (0,002 a 0,006 mm), areia (0,006 a 2 mm) e pedregulho (> 2 mm). Pelos gráficos pode-se observar que os solos apresentam as seguintes porcentagens de cada grão, conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Composição dos grãos dos solos estudados

Composição	Solo Arenoso (%)	Solo Argiloso (%)
Argila	27,5	26,5
Silte	5,2	10,0
Areia	67,3	62,0
Pedregulho	0,0	1,5

O solo arenoso apresenta uma maior quantidade de areia, isso significa que esse solo tem baixa retenção de umidade, agregação, área superfície específica e capacidade de troca catiônica, que pode ser comprovado também na Tabela 5. Já o solo argiloso apresenta maior teor de argila, o que nos leva a prever que este solo apresenta uma maior retenção de água, maior capacidade de troca catiônica e, conseqüentemente, poderá reter um maior número de espécies metálicas.

5.3 Análises termogravimétricas

A Figura 8 apresenta o perfil termogravimétrico das amostras estudadas, tanto dos dois solos quanto do vermicomposto utilizado como material adsorvente.

Figura 8 – Curvas termogravimétricas das amostras obtidas sob atmosfera dinâmica de ar sintético, vazão 90 mL min⁻¹, suporte de amostra de alumina e razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

Para as análises termogravimétricas das amostras, pode-se observar basicamente três regiões de perda de massa.

A primeira região que vai de 25 a 200°C é referente a perda de massa de água livre ou água de volatilização.

Na segunda que vai de 200 a 400°C, a perda de massa é referente à decomposição da matéria orgânica, principalmente dos grupos funcionais carboxílicos e fenólicos dos ácidos húmicos e fúlvicos, e matéria orgânica volátil, sendo mais acentuada no vermicomposto, seguido do solo argiloso e por último no solo arenoso comprovando o que foi visto na Tabela 5. Neste intervalo, a perda de massa também pode ser devida à liberação de compostos orgânicos de baixa massa molar.

A terceira região (de 400 a 650°C) apresenta a perda de massa principalmente devido à carbonização da matéria orgânica que foi decomposta na região de 200 a 400°C.

Os resultados da perda de massa referente a cada região estão listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de perda de massa referente a cada região da análise termogravimétrica das amostras

Material	25 - 200°C	200 - 400°C	400 - 650°C	Cinzas
Solo arenoso	0,92%	4,64%	2,62%	8,20%
Solo argiloso	1,55%	4,26%	5,19%	11,04%
Vermicomposto	3,69%	16,56%	12,61%	32,97%

Com os dados da Tabela 7 podemos observar que o solo argiloso e o vermicomposto apresentam uma perda maior de massa referente à decomposição da matéria orgânica em relação ao solo arenoso, estes resultados corroboram com os dados de teor de matéria orgânica mostrados na Tabela 5.

Os valores de cinzas listados na Tabela 7 nos mostram qual foi o teor residual no final da análise, ou seja, a quantidade de material, possivelmente material inorgânico, que não sofreu decomposição a 750°C.

5.4 Caracterização dos ácidos húmicos

5.4.1 Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram realizadas a fim de se obter informações sobre a composição de grupos funcionais tanto dos ácidos húmicos extraídos e purificados quanto do vermicomposto *in natura* para eventuais comparações, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 – Espectros de FTIR: (a) ácido húmico extraído do vermicomposto; (b) vermicomposto *in natura*.

As interpretações dos espectros foram feitas baseadas em Niemeyer (1992); Nakanishi (1962); Piccolo e Stevenson (1982); Bloom e Leenheer (1989); Silverstein, Bassler e Morrill (1994); Canellas et al. (2001); Pereira e Arruda (2003) e Polak et al. (2005).

O espectro de FTIR do vermicomposto apresentou-se semelhante aos espectros obtidos por Pereira e Arruda (2003) de três vermicompostos de diferentes matrizes. O espectro apresentou bandas na faixa de 3695 e 3622 cm^{-1} , características de estiramento N-H de amina e/ou N-H de aminoácidos, pico não observado no espectro do ácido húmico. Banda forte e larga centralizada em 3437 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao estiramento O-H, que corresponde a vários grupos contendo hidroxila. As bandas da região de 2920 e 2850 cm^{-1} são atribuídas a estiramento C-H de grupos alifáticos.

Existe também um pico de grande intensidade na região de 1657 cm^{-1} provavelmente atribuído ao estiramento assimétrico de íons carboxilato e estiramento C=C de compostos aromáticos. Esse pico apresentou-se com maior intensidade no espectro de FTIR do AH do vermicomposto. Esse fato pode ter ocorrido devido à presença de interferentes na amostra de vermicomposto que foram eliminados quando da extração e purificação do AH do vermicomposto (Pereira e Arruda, 2003). São encontrados também bandas de menor intensidade próximas à região de 1385 cm^{-1} atribuídas ao estiramento simétrico dos íons carboxilato.

Bandas intensas são encontradas na região de 1034 cm^{-1} referentes a polissacarídeos ou de ligação Si-O de silicatos presentes na amostra de ambos os espectros, mas no espectro do vermicomposto esta banda foi ainda mais intensa, pois, como dito anteriormente, estes compostos podem ser perdidos na extração e purificação do ácido húmico (STEVENSON, 1994).

5.4.2 Absorção UV-Vis

Existem regiões importantes no espectro de UV-Vis das substâncias húmicas, nas quais a absorção deve ser avaliada: próximo de 280 nm, de 400 a 500 nm e acima de 600 nm (ZBYTNIEWSKI; BUSZEWSKI, 2005). Conforme esses autores, a análise dos espectros de absorção dos extratos alcalinos de compostos é, em geral,

baseada na hipótese de que a absorção na região de 260 – 280 nm pode ser devida à lignina e quinonas presentes nas amostras.

Pode-se observar no espectro da Figura 10 um ombro na região de 277 nm que pode ser atribuído ao anel aromático o-substituído e a moléculas de lignina e quinonas (ZBYTNIEWSKI; BUSZEWSKI, 2005).

Figura 10 - Espectros de absorção UV-Vis do ácido húmico extraído do vermicomposto *in natura*. ([AH] = 20 mg L⁻¹ em NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹).

KORSHIN et al. (1997) consideraram que as moléculas da matéria orgânica que tiveram a maior parte dos cromóforos absorvendo na região do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm) são grupos aromáticos com vários graus e tipos de substituição, incluindo fenóis e diversos ácidos aromáticos monossustituídos e polissustituídos. Estes cromóforos estão associados com a fração húmica da matéria orgânica. A partir deste espectro, foi calculada a razão E_{225}/E_{315} , que relaciona a intensidade de absorção em 225 nm e em 315 nm. (Vale lembrar que como a análise foi feita em triplicata, a razão E_{225}/E_{315} foi obtida através da média dos três resultados). O valor para esta razão foi de $2,66 \pm 0,10$, fato também observado no trabalho feito por

FIALHO (2007), que após acompanhar o processo de compostagem de diferentes matrizes obteve-se um valor para razão E_{225}/E_{315} de aproximadamente 2,50 quando o material já estava praticamente estável, corroborando com o resultado obtido neste trabalho.

5.4.3 Espectroscopia de Fluorescência

A análise de fluorescência foi feita segundo dois métodos muito utilizados propostos por Milori et al. (2002) e Kalbitz et al. (1999), para ver o grau de humificação do vermicomposto utilizado neste trabalho.

Os espectros de emissão, obtidos segundo a metodologia sugerida por Milori et al. (2002), foram medidos com excitação em 465 nm e intervalo de varredura entre 480 e 700 nm. Neste comprimento de onda são excitados os fluoróforos de estruturas mais complexas (MILORI et al., 2002).

Segundo Milori et al. (2002), a área total sob o espectro de fluorescência resultante da luz de excitação azul, feita nas mesmas condições experimentais (concentração de 20 mg L⁻¹, pH=8), é proporcional ao grau de humificação e é denominada de índice de humificação A_{465} . Esse índice para a amostra de ácido húmico do vermicomposto foi de $24.373 \pm 0,15$, este valor nos dá a entender que o vermicomposto se encontra bastante humificado, fato evidente, pois Fialho (2007) ao acompanhar o processo de compostagem obteve no final do experimento valores na faixa de 4.000 para o índice de Milori et al. (2002) (A_{465}), o que mostra que o material utilizado como adsorvente nesse presente estudo se encontra ainda mais estabilizado do que o referente.

O espectro obtido apresentou-se como uma única banda com um máximo de emissão centrado em 556 nm, conforme mostrado na Figura 11.

Segundo Fialho et al. (2010), vermicomposto oriundo de esterco bovino, como é o caso do material utilizado neste trabalho, apresenta um menor tempo de humificação, devido à alta atividade biológica e presença de compostos de fácil degradação.

Figura 11 – Espectros de emissão de fluorescência ($\lambda = 465$ nm) de ácidos húmicos extraídos do vermicomposto.

Segundo metodologia proposta por Kalbitz et al. (1999), adquiriu-se o espectro de varredura sincronizada, com $\Delta\lambda=55$ nm, como mostrado na Figura 12, para avaliar o grau de humificação do ácido húmico extraído.

Figura 12 – Espectro de varredura sincronizada obtido Segundo metodologia sugerida por Kalbitz et al. (1999) do ácido húmico extraído do vermicomposto utilizado.

De acordo com esta metodologia, os espectros por fluorescência de varredura sincronizada das substâncias húmicas apresentam duas bandas características, uma em torno de 360 e um ombro em torno de 470 nm. Esses perfis mudam dependendo do grau de humificação do composto, e isto pode ser medido pela razão dos picos de fluorescência, conhecida como índice de humificação representado por I_{465}/I_{382} .

O deslocamento no máximo de intensidade de fluorescência de menores para maiores comprimentos de onda está associado com um aumento no número de núcleos aromáticos altamente substituídos e/ou com um sistema conjugado insaturado capaz de exibir alto grau de ressonância. Então, a razão da intensidade de fluorescência em torno de 470 e 360 nm pode ser usada para medir o grau de policondensação ou humificação das substâncias húmicas.

No presente estudo foi possível identificar dois picos médios, um em 465 e outro em 382 nm, e com isso usar como índice de humificação a razão I_{465}/I_{382} . Este índice foi de $0,567 \pm 0,01$. Esse valor está de acordo com o encontrado também no

trabalho de Fialho (2007), que obteve o valor de 0,70 para este índice se aproximando bastante do valor encontrado no presente estudo. O mesmo pode também ser visto pela metodologia de Milori et al. (2002): o vermicomposto em questão está estável, apresentando estruturas aromáticas que podem contribuir para a retenção dos elementos tóxicos.

5.5 Estudos de adsorção

Foram estudados o efeito do pH nos valores de 0,9 a 5,6 (Figura 13), a massa de vermicomposto nos valores de 3,0; 5,0; 7,0 e 10,0 g (Figura 14), além da influência da concentração dos elementos em questão na solução mista (Figura 15).

5.5.1 Efeito da variação de pH na adsorção

O estudo da influência do pH na adsorção pelo vermicomposto foi feito determinando-se a porcentagem do elemento tóxico retido (Figura 13). Em valores de $\text{pH} < 0,9$ ocorreria a decomposição do material adsorvente, o vermicomposto, e em $\text{pH} > 5,6$ ocorreria a precipitação na solução mista de sais dos metais.

Figura 13 - Influência do pH na adsorção de elementos tóxicos a partir de uma solução mista.

Os resultados apresentados na Figura 13 mostram claramente que a adsorção é afetada pelo pH inicial da solução ($\text{pH} < 2,5$), principalmente para a espécie metálica Pb^{+2} , isso está relacionado com uma possível competição entre os cátions metálicos e os íons H^+ da solução pelos mesmos sítios de adsorção do vermicomposto, em que os íons H^+ são preferencialmente adsorvidos. A diminuição da adsorção com o aumento de H^+ em solução indica que o processo ocorre possivelmente por via troca iônica, além de outros processos que podem estar envolvidos.

A partir do $\text{pH} = 3,5$, a adsorção atinge um patamar. Na faixa de $\text{pH} 2,5 - 5,0$ observa-se pouca alteração nas porcentagens de adsorção.

Em relação à preferência pelos sítios ativos de adsorção, o Cr^{+3} mostrou maior afinidade em relação ao Cu^{+2} e ao Pb^{+2} , enquanto que o chumbo foi o menos retido ao longo da faixa de pH avaliada, isso pode ser devido ao cromo ser trivalente e ser preferencialmente adsorvido em relação ao chumbo e cobre que são divalentes, como pode ser visto no trabalho feito por Gonçalves et al., 2008, e Pierangeli et al., 2007.

Considerando-se a faixa de pH ótimo de 3,0 a 5,6, escolheu-se o $\text{pH}=3,0$ para os posteriores estudos da adsorção.

5.5.2 Efeito da massa de material adsorvente na adsorção dos elementos

A influência da massa está mostrada na Figura 14.

Figura 14 - Influência da massa na adsorção de elementos tóxicos a partir de uma solução mista.

Quando se utiliza menor massa de vermicomposto, a adsorção é menor, fato evidente, pois com menores quantidades do material adsorvente existe menor número de sítios de adsorção, sendo saturados mais rapidamente. Para o chumbo, a retenção foi menor em relação aos outros elementos, atingindo um máximo de 90%. Isso se deve à competição dos elementos pelos sítios de adsorção sendo o chumbo neste caso, o elemento com menor afinidade com o vermicomposto, isso pode ser devido a esse elemento apresentar um maior raio iônico, o que dificulta sua retenção. Já para o cromo e cobre, a adsorção a partir da massa de 5 g foi praticamente total, ou seja, superior a 99%, até massa de 10 g, evidenciando a presença de sítios ainda disponíveis para retenção de mais metais. Com isso, espera-se que com maiores massas de vermicomposto, ocorra uma maior adsorção dos elementos devido ao aumento de sítios de adsorção. Portanto, em situações reais haverá no meio um número maior de interferentes capazes de competir com os elementos em questão pelos sítios do vermicomposto, sendo viável a utilização de uma massa maior em experimentos *in situ*.

5.5.3 Efeito da concentração inicial da solução mista na adsorção dos elementos

Por conseguinte, a influência da concentração da solução mista, mostrada na Figura 15, mostra que na massa fixada em 3 g, com o aumento da concentração houve uma diminuição na adsorção de cromo e cobre devido à saturação dos sítios de adsorção do vermicomposto. Para o chumbo, percebeu-se um aumento da adsorção até a concentração de 500 mg L⁻¹, havendo um decréscimo após esse ponto até a concentração de 750 mg L⁻¹, deixando evidente que a saturação dos sítios ocorre na faixa de concentração de 500 a 750 mg L⁻¹. Na concentração de 750 mg L⁻¹ há preferência dos sítios ativos em adsorver mais o cromo em relação ao cobre e ao chumbo, mostrando que a ordem de retenção é Cr⁺³ > Cu⁺² > Pb⁺², seguindo a proposta por Gonçalves et al., 2008 e Pierangeli et al., 2007.

Figura 15 - Influência da concentração inicial da solução mista na adsorção de elementos tóxicos.

5.5.4 Influência do aumento da massa dos solos na adsorção de elementos tóxicos

Nos experimentos em que foram feitas a variação da massa de ambos os solos, argiloso e arenoso (5,0; 10,0; 15,0 g) observou-se um aumento na adsorção

dos três metais em questão, chumbo, cromo e cobre, proporcionalmente com o aumento da massa, como observado na Figura 16.

Figura 16 - Influência do aumento de massa na adsorção dos elementos tóxicos nos solos.

Esse aumento foi observado principalmente para o chumbo no solo argiloso, onde a adsorção aumentou de 55%, na massa de 5,0 g, para 90% quando a massa foi de 15,0g, isso possivelmente devido ao aumento do número de sítios ativos de adsorção presentes no solo argiloso.

Em se tratando da seletividade das espécies metálicas, pode-se observar neste trabalho que em todos os experimentos a ordem de adsorção foi $\text{Cr}^{+3} > \text{Cu}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$. Isso pode ser comprovado nos estudos feitos por Gomes et al. (2001) em que avaliaram a seletividade de adsorção de espécies metálicas em solos brasileiros, e a sequência mais comum observada foi $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni}$, comprovando a sequência observada no presente estudo.

Camargo et al. (2001) observaram que um íon com raio iônico grande é retido com menor intensidade, enquanto que um íon com raio pequeno chega mais perto da superfície e, assim, a atração coulômbica é maior, comprovando a seletividade mostrada neste trabalho, uma vez que a ordem crescente de raio iônico para os íons em questão é $\text{Cr}^{+3} < \text{Cu}^{+2} < \text{Pb}^{+2}$.

A adsorção foi maior no solo argiloso em relação ao solo arenoso devido a uma maior capacidade de troca catiônica (CTC) e maior teor de matéria orgânica (MO), como pode ser visto na Tabela 5.

5.5.5 Influência da incorporação de vermicomposto aos solos na adsorção dos elementos tóxicos

Nos experimentos onde houve a incorporação de matéria orgânica ao solo na forma de vermicomposto, a adsorção foi maior quando comparada com a adsorção nos solos individuais, como mostrado na Figura 17.

Figura 17 - – Influência da incorporação de matéria orgânica na adsorção das espécies metálicas nos solos.

Como pode ser observado, obteve-se praticamente 100% de adsorção em todas as razões vermicomposto:solo (1:3, 1:1, 3:1), isto aconteceu devido a grande quantidade de matéria orgânica presente no vermicomposto e sua alta CTC, como mostrado na Tabela 5, mas também essa adsorção de 100% pode ter ocorrido

devido à alta concentração da solução mista utilizada (500 mg L^{-1} para cada espécie metálica) saturando rapidamente todos os sítios ativos com os íons metálicos.

Mais uma vez, a adsorção se mostrou maior na mistura de solo argiloso com o vermicomposto em relação à mistura solo arenoso e vermicomposto, mostrando que o solo argiloso apresenta uma melhor capacidade de adsorção.

5.5.6 Competição entre as espécies metálicas pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto

Neste estudo foi utilizada uma única massa de vermicomposto (5,0 g), 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 18, observou-se que o elemento tóxico Pb^{+2} passou sem interagir com a coluna após a adição da 12ª alíquota (300 mL). Ou seja, à medida que as concentrações de Cr^{+3} e Cu^{+2} aumentam, a quantidade de Pb^{+2} adsorvido diminui. Possivelmente um dos metais ou ambos os metais, Cr^{+3} e Cu^{+2} , estão deslocando o Pb^{+2} dos sítios de adsorção do vermicomposto e, em seguida, ocupando-os. Uma possível explicação para este fenômeno seria pelo cromo ser trivalente em relação ao cobre e ao chumbo e este último ainda apresentar um maior raio iônico, ficando mais difícil a retenção nos sítios ativos.

Figura 18 - Competição entre as espécies metálicas pelos sítios ativos de adsorção do vermicomposto

5.6 Isotermas de adsorção

O conhecimento do equilíbrio de adsorção através do estudo das isotermas de adsorção é uma etapa importante na investigação do uso de um adsorvente em determinado processo (MILHOME, 2006). Pela construção das isotermas de adsorção é possível observar a relação existente entre a quantidade de adsorbato presente na superfície da biomassa e a quantidade de adsorbato em equilíbrio com a solução (VÁSQUEZ, 2005).

As isotermas de equilíbrio de adsorção (curvas relacionando a concentração do soluto na fase sólida x/m (mmol g^{-1}) em função da concentração do soluto na fase líquida C_{eq}) foram descritas utilizando os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich de acordo com as equações descritas neste trabalho.

O comportamento da sorção dos íons Cr^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} em solução mista nas isotermas de adsorção para os solos, vermicomposto e mistura dos solos com o vermicomposto é mostrado na Figura 19.

Figura 19 - Isothermas de adsorção: (a) Solo Arenoso + vermicomposto; (b) Solo Arenoso; (c) Solo Argiloso + vermicomposto; (d) Solo Argiloso; (e) Vermicomposto.

Como se pode observar, as isotermas obtidas para o solo arenoso e para o solo argiloso seguem um modelo tradicional de isoterma. Isso pode ser devido aos materiais terem um número menor de sítios ativos em relação às misturas e ao vermicomposto, neste último caso, devido ao maior número de sítios ativos no solo e ainda mais quando houve a adição do vermicomposto, não se obteve uma saturação destes sítios, não havendo um patamar de adsorção máxima; isso seria possível se se tivesse avaliado um número maior de concentrações da solução mista, o que facilitaria a saturação dos sítios ativos no material e permitiria uma visualização melhor da forma da isoterma. Isso também pode ser observado na isoterma obtida no vermicomposto, uma vez que esse material apresentou um maior teor de matéria orgânica e maior CTC, o que nos leva a crer que a saturação dos sítios só seria possível quando utilizada uma concentração maior da solução mista.

Para todas as isotermas, a adsorção foi proporcional ao aumento da concentração da solução mista.

Foram linearizados os modelos de Langmuir e de Freundlich, como mostrado nas Figuras de 20 a 24 e, com base nas análises de regressão linear, foram obtidos os coeficientes de correlação dos referidos modelos e, assim, escolhido o que melhor se ajustou aos dados registrados para cada ensaio.

Como pode ser observado, para as misturas dos dois tipos de solo com o vermicomposto e também para a isoterma do vermicomposto individual, o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich (Figuras 20, 23 e 24). Isso foi possível determinar comparando os dois coeficientes de correlação para cada íon metálico, como mostrado na Tabela 8.

Tabela 8 – Coeficientes de correlação (r^2) das Isotermas de Freundlich e Langmuir

Espécies metálicas		Isoterma de Freundlich (r^2)	Isoterma de Langmuir (r^2)
Solo arenoso + vermicomposto	Cr^{3+}	0,95185	-0,39428
	Cu^{2+}	0,95874	-0,49963
	Pb^{2+}	0,97101	-0,81676
Solo argiloso + vermicomposto	Cr^{3+}	0,99905	-0,81715
	Cu^{2+}	0,94758	-0,52377
	Pb^{2+}	0,99581	-0,82192
Solo arenoso	Cr^{3+}	0,94826	0,99715
	Cu^{2+}	0,95771	0,94361
	Pb^{2+}	0,93215	0,96884
Solo argiloso	Cr^{3+}	0,88773	0,99741
	Cu^{2+}	0,90564	0,95895
	Pb^{2+}	0,89735	0,99364
vermicomposto	Cr^{3+}	0,79354	-0,21861
	Cu^{2+}	0,93962	-0,55471
	Pb^{2+}	0,83264	-0,96776

O modelo de Freundlich considera que os sítios ativos de adsorção tem diferentes afinidades pelo adsorbato, ou seja, a adsorção é realizada numa superfície heterogênea, e os sítios de maior força atrativa são ocupados primeiro. Segundo o modelo, a energia de adsorção decresce logaritmicamente, na medida em que a superfície vai sendo coberta pelo adsorbato. Considera-se também que a energia de distribuição para os sítios de adsorção é essencialmente exponencial, indicando que a adsorção das espécies metálicas em solução aumentará com o aumento de sua concentração. A forma linearizada do modelo de Freundlich, como mostrado na Equação 17 nos leva a ter valores de alguns parâmetros interessantes que nos mostram alguns aspectos da adsorção das espécies metálicas com o vermicomposto, tais como:

X/M = que é a quantidade de soluto que ficou retido no vermicomposto;

C_{eq} = é a concentração das espécies metálicas na solução de equilíbrio;

K_F = é o coeficiente de Freundlich, valor que indica a capacidade do vermicomposto em reter as espécies metálicas e;

n = parâmetro adimensional de valor de 0 a 1, associado à inclinação da isoterma e que indica a afinidade do vermicomposto pelas espécies metálicas.

Os valores de K_F e n podem ser vistos na Tabela 9. Em se tratando dos experimentos feitos nos solos individuais, o valor de n mostrado na Tabela 9 foi superior a unidade, fato este devido a estas matrizes se ajustarem melhor ao modelo de Langmuir, isso pode ser explicado devido aos solos apresentarem um número menor de sítios ativos, tornando-os saturados mais facilmente o que nos leva a crer que estas matrizes se comportam como uma adsorção em monocamada descrita pelo modelo de Langmuir. Segundo Sparks (1995) uma desvantagem deste modelo é não prever a capacidade de adsorção máxima (Q_m), que pode ser encontrada nos modelos de Langmuir. Matematicamente, o parâmetro n mostrado na Tabela 9, pode ser interpretado como uma medida da heterogeneidade dos sítios de adsorção, à medida que n se aproxima de zero, a heterogeneidade da superfície aumenta. Quando n tende a 1 ou é maior que a unidade, a superfície adsorvente tende a se tornar homogênea, ajustando-se melhor ao modelo de Langmuir (SOARES e CASAGRANDE, 2009).

Tabela 9 - Parâmetros das isotermas de Freundlich e Langmuir obtidos através da linearização dos modelos para os diferentes metais presentes na solução mista

Matrizes	Espécies Metálicas	Modelo de Freundlich		Modelo de Langmuir	
		K_F (L mmol ⁻¹)	n	K_L (L mmol ⁻¹)	Q_m (mmol g ⁻¹)
Solo arenoso + vermicomposto	Cr ³⁺	2,77x10 ⁴	0,60	-2,93x10 ⁻³	-6,08x10 ³
	Cu ²⁺	4,47x10 ²	0,62	-2,86x10 ⁻³	-6,04x10 ³
	Pb ²⁺	1,93x10 ⁹	0,27	-2,72x10 ⁻⁴	-1,12x10 ³
Solo argiloso + vermicomposto	Cr ³⁺	3,88x10 ²¹	0,19	-1,59x10 ⁻⁴	-3,76x10 ⁴
	Cu ²⁺	3,95x10 ⁷	0,34	-7,20x10 ⁻⁴	-1,70x10 ³
	Pb ²⁺	2,95x10 ⁵	0,40	-6,35x10 ⁻⁴	-1,18x10 ³
Solo arenoso	Cr ³⁺	0,038	2,22	9,43x10 ⁻³	459,98
	Cu ²⁺	0,015	2,41	7,54x10 ⁻³	72,73
	Pb ²⁺	7,51x10 ⁻³	2,14	5,02x10 ⁻³	27,36
Solo argiloso	Cr ³⁺	0,167	1,82	0,01	1.793,4
	Cu ²⁺	0,015	2,59	8x10 ⁻³	91,97
	Pb ²⁺	0,017	1,89	7,49x10 ⁻³	46,38
Vermicomposto	Cr ³⁺	2,36x10 ²	0,85	-0,01	-2,02x10 ³
	Cu ²⁺	6,03x10 ³	0,50	-1,38x10 ⁻⁴	-647,36
	Pb ²⁺	9,46x10 ⁷	0,28	-1,86x10 ⁻⁴	-851,56

Para os experimentos feitos somente com o solo arenoso e solo argiloso, obteve-se também o modelo linear das isotermas (Figura 21 e 22). Estas matrizes ajustaram-se melhor ao modelo de Langmuir.

O modelo de Langmuir, por sua vez, propõe um mecanismo de adsorção homogêneo, supondo que a superfície de adsorção é homogênea, ou seja, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície do material adsorvente (assume a uniformidade da superfície do adsorvente) e que os sítios ativos de adsorção são energeticamente idênticos e possuem um número finito. Além disso, a isoterma de Langmuir implica também que a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas das espécies metálicas e que a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente. A equação de Langmuir é atrativa por fornecer pela sua linearização os parâmetros que quantificam a capacidade máxima de adsorção (Q_m)

e a energia de adsorção, também conhecida como constante de afinidade de Langmuir (K_L), que podem ser usados para comparar solos, biossorventes etc., com diferentes aptidões para a adsorção, como é o caso deste trabalho.

A partir da Tabela 9, podemos perceber que o solo argiloso alcança maior capacidade máxima de adsorção em relação ao solo arenoso, isso pode ser devido ao maior teor de matéria orgânica presente como também uma maior CTC e, consequentemente, um número maior de sítios ativos capaz de reter estes metais.

Em todos os modelos, pode-se ver que o cromo se mostrou como o elemento com mais interação com qualquer matriz utilizada, seguido do cobre e por último o chumbo, isso como já foi dito anteriormente é devido ao cromo ser trivalente e o cobre e o chumbo divalentes. Também há uma relação com o raio iônico, sendo a ordem crescente $Cr^{+3} < Cu^{2+} < Pb^{+2}$, o que leva o chumbo a ser o menos adsorvido em relação aos outros dois elementos.

Figura 20.1 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Cr.

Figura 20.4 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Cr.

Figura 20.2 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Cu.

Figura 20.5 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Cu.

Figura 20.3 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Pb.

Figura 20.6 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo arenoso + vermicomposto para o Pb.

Figura 20 - Isotermas linearizadas da mistura de solo arenoso + vermicomposto para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

Figura 21.1 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Arenoso para o Cr.

Figura 21.4 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo arenoso para o Cr.

Figura 21.2 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Arenoso para o Cu.

Figura 21.5 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo arenoso para o Cu.

Figura 21.3 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Arenoso para o Pb.

Figura 21.6 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo arenoso para o Pb.

Figura 21 - Isotermas linearizadas do solo arenoso para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

Figura 22.1 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Argiloso para o Cr.

Figura 22.4 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo argiloso para o Cr.

Figura 22.2 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Argiloso para o Cu.

Figura 22.5 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo argiloso para o Cu.

Figura 22.3 – Isoterma de Freundlich linearizada do Solo Argiloso para o Pb.

Figura 22.6 – Isoterma de Langmuir linearizada do solo argiloso para o Pb.

Figura 22 - Isotermas linearizadas do solo argiloso para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

Figura 23.1 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Cr.

Figura 23.4 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Cr.

Figura 23.2 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Cu.

Figura 23.5 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Cu.

Figura 23.3 – Isoterma de Freundlich linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Pb.

Figura 23.6 – Isoterma de Langmuir linearizada da mistura solo argiloso + vermicomposto para o Pb.

Figura 23 - Isotermas linearizadas da mistura de solo argiloso + vermicomposto para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

Figura 24.1 – Isoterma de Freundlich linearizada do vermicomposto para o Cr.

Figura 24.4 – Isoterma de Langmuir linearizada do vermicomposto para o Cr.

Figura 24.2 – Isoterma de Freundlich linearizada do vermicomposto para o Cu.

Figura 24.5 – Isoterma de Langmuir linearizada do vermicomposto para o Cu.

Figura 24.3 – Isoterma de Freundlich linearizada do vermicomposto para o Pb.

Figura 24.6 – Isoterma de Langmuir linearizada do vermicomposto para o Pb.

Figura 24 - Isotermas linearizadas do vermicomposto para as três espécies metálicas (Cr, Cu e Pb).

6 Conclusões

Foi possível concluir com este trabalho que o solo argiloso apresenta aspectos que podem ajudar na adsorção de cromo, cobre e chumbo em relação ao solo arenoso, tais como maior teor de matéria orgânica e também maior capacidade de troca catiônica. Com isso espera-se que o solo argiloso seja capaz de reter com mais facilidade estes íons metálicos.

O vermicomposto utilizado como material adsorvente é um material já estabilizado, comprovado pelas técnicas de caracterizações que mostraram que o material apresenta em sua estrutura compostos mais estáveis, tais como carboxilatos e grupos N-H, capazes de adsorver ou até mesmo complexar estas espécies metálicas.

Com a otimização dos parâmetros de adsorção, viu-se que a adsorção está diretamente ligada com a variação de pH bem como à quantidade de vermicomposto utilizado e com a concentração das espécies metálicas na solução mista. A adição de vermicomposto aos solos também se mostrou satisfatória à adsorção destas espécies metálicas, havendo nos experimentos em que se misturou o vermicomposto aos solos uma interação do material com os íons metálicos bem maior do que quando utilizados somente os solos. Com isso foi possível prever condições para se trabalhar na remediação de solos contaminados.

A competição das espécies metálicas pelos sítios ativos mostrou que o chumbo começa a ser deslocado pelo cromo e pelo cobre à medida que a concentração destes aumenta, isso é devido a seu maior raio iônico que torna seu deslocamento mais fácil.

Com os estudos das isotermas de adsorção foi possível confirmar a preferência dos sítios ativos em adsorver mais facilmente o cromo em relação ao cobre e ao chumbo, isso devido a sua maior afinidade por ser um composto trivalente em relação aos outros que são divalentes, além da influência do raio iônico. Através da linearização dos modelos de isotermas Freundlich e Langmuir, viu-se que para o vermicomposto bem como para as misturas solo arenoso e solo argiloso com o vermicomposto o modelo que mais se ajustou foi o de Freundlich, e para os solos individuais o modelo de Langmuir ajusta-se melhor, isso foi possível analisando os coeficientes de correlação de cada isoterma de cada espécie metálica.

Com isso, conclui-se que a ordem crescente de adsorção vista em todos os experimentos conduzidos neste trabalho foi $\text{Pb}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$.

7 Referências Bibliográficas

- ABBT-BRAUN, G. Spectroscopic characterization of humic substances in the ultraviolet and visible region and by infrared spectroscopy. In: MATTHESS, G. (Ed.) **Progress in hidro geochemistry**. Berlin: Springer-Verlag, 1992. p. 29-32.
- ADRIANO, D.C.; CHLOPECKA, A.; KAPLAN, D.I. Role os soil chemistry in soil remediation and ecosystem conservation. In: HUANG, P.M. (Ed.) **Soil chemistry and ecosystem health**. Madison: Soil science Society of America, 1998. p. 361-386
- ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C; REZENDE, M.O.O. Laboratório de resíduos químicos do campus USP – São Carlos – resultados da experiência pioneira em gestão e gerenciamento de resíduos químicos em uma instituição de ensino superior. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 291-295, 2003.
- ALBERGUINI, L.B.A.; SILVA, L.C.; REZENDE, M.O.O. **Tratamento de resíduos químicos**: guia prático para a solução dos resíduos químicos em instituições de ensino superior. São Carlos: Rima: 2005. 100 p.
- ALBUQUERQUE, J.A.; MEDEIROS, J.C.; COSTA, A.; RENGEL, M. Aplicação de resíduos alcalino na superfície de cambissolos. **Bragantia**, v. 70, n. 4, p. 888-889, 2011.
- ALLEONI, L.R.F.; BORBA, R.P.; CAMARGO, O.A. Metais pesados: da cosmogênese aos solos brasileiros, In: VIDAL-TORRADO, P.; ALLEONI, L.R.F.; COOPER, M.; SILVA, A.P.; CARDOSO, E.J. (Ed.) **Tópicos em ciência do solo**. Viçosa: Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, 2005. v. 4, p. 1-42.
- ALLISON, F.E. **Soil organic matter and its role in crop production**. New York: Elsevier, 1982. 637 p.
- ALMEIDA, T.L. **Implicações ambientais dos processos de atenuação de lixiviado em locais de disposição de resíduos sólidos urbanos**. 2009. 192 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos, Escola de engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- AMUDA, O.S; GIWA, A.A.; BELLO, I.A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using midified activated coconut shell carbon, **Biochemical Engineering Journal**, 2007.
- ANDERSON, A. The distribution of heavy metals in soils and soil material as influenced by the ionic radius. **Swedish Journal of agriculture Research**, v. 7, p. 79-83, 1977.
- ANDRADE, J.C.M.; TAVARES, S.R.; MAHLER, C.F. **Fitorremediação**: o uso de plantas na melhoria da qualidade ambiental. São Paulo: Oficina de textos, 2007. 176 p.

ANTONIADIS, V.; TSADILAS, C.D. Sorption of cadmium, nickel, and zinc in mono- and multimetal systems applied geochemistry. **Aberystwyth**, v. 22. p. 2375-2380, 2007.

AQUINO, A.M.; ALMEIDA, D.L.; FREIRE, L.R.; DE-POLLI, H. Reprodução de minhocas em esterno bovino e bagaço de cana-de-açúcar. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 29, n. 2, p. 161-168, 1994.

ARAÚJO, W.S.; AMARAL SOBRINHO, N.M.B.; MAZUR, N.; GOMES, P.C. Relação entre adsorção de metais pesados e atributos químicos e físicos de classes de solo do Brasil. **Revista Brasileira de Ciência do solo**, v. 26, p.17-27, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR7181**:- Análise Granulométrica. Rio de Janeiro, 1984. p. 1-18.

ATIYEH, R.M.; LEE, S.; EDWARDS, C.A.; ARANCON, N.Q.; METZGER, J.D. The influence of humic acids derived from earthworm-processed organic wastes on plant growth. **Bioresource Technology**, v. 84, p. 7-14, 2002.

BARAK, P.; CHEN, Y. Equivalent radii of humic macromolecules from acid-base titration. **Soil Science**, v. 154, p. 92-101, 1997.

BASTA, N.T.; TABATABAI, M. A. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: III. Competitive adsorption. **Soil Science**, v. 153, p. 331-336, 1992

BAYER, C.; MIELNICZUK, J. Dinâmica e função da matéria orgânica. In: SANTOS, G.A.; SILVA, L.S.; CANELLAS, L.P.; CAMARGO, F.A.O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Metrópole, 2008. p. 7.

BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; AMADO, T.J.C.; MARTIN-NETO, L.; FERNANDES, S. V. Organic matter storage in a sandy clay loam Acrisol affected by tillage and cropping systems in southern Brazil. **Soil and Tillage Research**, v. 54, p. 101-109, 2000.

BENETTI, F. **Desenvolvimento e validação de metodologia para determinação multirresíduo de glifosato e AMPA via CG-EM em amostras ambientais**. 2011. 116 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

BLOOM, P.R.; LEENHEER, J.A. Vibrational, electronic, and high-energy spectroscopic methods for characterization humic substances. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. (Ed.) **Humic substances II: in search of structure**. New York: John Wiley, 1989. p. 410-446.

BOISSON, J.; RUTTENS, A.; MENCH, M.; VANGRONSVELD, J. Evaluation of hydroxyapatite as a metal immobilizing soil additive for the remediation of polluted soils. Part 1. Influence of hydroxyapatite on metal exchangeability in soil, plant growth and plant metal accumulation. **Environmental Pollution**, v. 117, n. 1, p. 55-63, 2005.

BRAVARD, S.; RIGHI, D. Characterization of fúlvico and humic acids form an Oxisol-Spodosol toposequence of Amazonia, Brazil. **Geoderma**, v. 48, p. 151-162, 1991.

CAMARGO, O.A.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C. Reações dos micronutrientes e elementos tóxicos. In: FERREIRA, M.E.; CRUZ, M.C.P. da; RAIJ, B. van; ABREU, C.A. de (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001. Cap. 5, p. 89-124.

CANELLAS, L.P.; SANTOS, G.A.; RUMJANEK, V.M.; MORAES, A.A.; GURIDI, F. Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos de resíduos de origem urbana. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 36, n. 12, p. 1529-1539, 2001.

CASAGRANDE, J.C. **Avaliação de um modelo de complexação de superfície para adsorção de fosfato em solos ácricos do norte paulista**. Piracicaba, 1993. 97 f. Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 1993.

CASAGRANDE, J.C. Adsorção de fosfato em solo com caráter ácrico avaliada por um modelo de complexação de superfície. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.21, n. 3, p.353-360, 1997.

CASAGRANDE, J.C.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A. Utilização do modelo de capacitância constante para avaliação de adsorção de boro em solos ácricos. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS – FERTBIO, 23., Caxambu, 1998. **Livro de resumos...** Caxambu: CBCS. 1998. p. 689.

CASAGRANDE, J.C.; SOARES, M.R.; MOUTA, E.R. Zinc adsorption in highly weathered soils. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 43, n. 1, p. 131-138, 2008.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB). Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/>>. Acesso em: 23 jun. 2012.

CHANG, T.W.; WANG, M.K.; LIN, C. Adsorption of cooper in the different sorbent/water ratios os soil systems. **Water, Air, and Soil Pollution**, v.138, p. 199-209, 2002.

CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E₄/E₆ ratios. **Soil Science Society of America**, v. 41, p. 352-358, 1977.

CONTE, P.; PICOLLO, A. Conformation arrangement of dissolved humic substances: Influence of solution composition on association of humic moleculares. **Environmental Science & technology**, v. 33, p. 1682-1690, 1999.

COTTA, J.A.O. **Aplicação de vermicompostagem para biorremediação de solos contaminados por hidrocarbonetos policíclicos aromáticos**. 2008. 199 f. Tese (Doutorado) – Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

CUNHA, E.Q.; STONE, L.F.; FERREIRA, E.P.B.; DIDONET, A.D.; MOREIRA, J.A.A. Atributos físicos, químicos e biológicos de solo sob produção orgânica impactados por sistemas de cultivo. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, n. 1, p. 56-63, 2012.

DIAS, N.M.; ALLEONI, L.R.F.; CASAGRANDE, J.C.; CAMARGO, O.A. Adsorção de cádmio em dois Latossolos ácricos e um Nitossolo. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 25, p. 297-304, 2001.

DICK, D.P.; NOVOTNY, E.H.; DIECKOW, J.; BAYER, C. Química da matéria orgânica do solo. In: SENESI, N.; XING, B.; HUANG, P.M. (Org.) **Química e mineralogia do solo: aplicações**. Viçosa: SBCS, 2009. v. 2, p. 2.

ECHEVERRIA, J.C.; MOREIRA, M. T.; MAZKIARAN, C.; GARRIDO, J. J. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotermes and fractional factorial experiments. **Environmental Pollution**, v. 101, p. 275-284, 1998.

ENCYCLOPEDIA of soil science. New York: Rattan Lal, 2006. v. 1.

ENVIRONMENTAL Science and Technology. Local: Easton, v. 37, p. 979-984.

FIALHO, L.L. **Avaliação de vermicomposto como filtro para retenção de cobre, níquel e zinco de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo de alface**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2003.

FIALHO, L.L. **Caracterização da matéria orgânica em processo de compostagem por métodos convencionais e espectroscópicos**. 2007. 170 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

FONTES, M.P.F.; ALLEONI, L.R.F. Electrochemical attributes and availability of nutrients toxic elements, and heavy metals in tropical soils. **Science Agrícola**, v. 63, n. 6, p. 589-608, 2006.

FONTES, M.P.F.; MATOS, A.T.; COSTA, L.M.; NEVES, J.C.L. Competitive adsorption of zinc, cadmium, copper and lead in three highly-weathered Brazilian soils. **Communication of Soil Science and Plant Analysis**, v. 31, n. 17/18, p. 2939-2958, 2000.

FORD, R.G.; SCHEINOST, A.C.; SPARKS, D.L. Frontiers in metal sorption/precipitation mechanisms on soil mineral surfaces. **Advances in Agronomy**, v. 74, p. 41-62, 2001.

GILES, C.H.; SMITH, D. HUÍTSON, A. A general treatment and classification of solute adsorption isotherm. I: Theoretical. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 47, p. 755-765, 1974.

GOLDBERG, S. **A chemical model for phosphate adsorption on oxide mineral and soils.** Riverside. 1983. 149 f. Thesis (Ph.D.) – University of California, 1983.

GOLDBERG, S. Use of complexation models in soil chemical systems. **Advances in Agronomy**. v. 47, p. 323-329, 1992.

GOMES, P.C.; FONTES, M.P.F.; SILVA, A.G.; MENDONÇA, E.S. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Science Society of American Journal**, Madison, v. 65, p. 1115-1121, 2001.

GONÇALVES, V.C.; CARVALHO, S.A.; TATSCH, F.R.P.; MEURER, E.J. Adsorção de cádmio em solos caulíníticos. **Revista da FZVA**, v. 15, n. 2, p. 01-10, 2008.

GUILHERME, L.R.G. Análise de risco: fundamentos e conceitos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA DO SOLO, 2005. Recife. **Palestra...** Viçosa: Sociedade brasileira de ciência do solo, 2005. 1 CD-Rom.

GUILHERME, L.R.G.; MARQUES, J.J.; PIERANGELI, M.A.P.; ZULIANI, D.Q.; CAMPOS, M.L.; MARCHI, G. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciências do Solo**, v. 4, p. 345-390, 2005.

HARTER, R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel. **Soil Science Society American Journal**. v. 47, p. 47-51, 1983.

HARTER, R.D.; NAIDU, R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace metal sorption by soils. **Soil Science Society of American Journal**, v. 65, n. 3, p. 597-612, 2001.

HINZ, C. Description of sorption data with isotherm equations. **Geoderma**, v. 99, p. 225-243, 2001.

HORBE, A.M.C.; HORBE, M.A.; SUGUIO, K. Tropical spodosols in northeastern Amazonas State, Brazil. **Geoderma**, v. 119, p. 55-68, 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO17025**: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. Genebra, 1999. 21 p.

JALALI, M.; MOHARRAMI, S. Competitive adsorption of trace elements in calcareous soils of western Iran. **Geoderma**, v. 140, p. 156-163, 2007.

JI, G.L.; LI, H.Y. Eletrostatic adsorption of cations. In: YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University, 1997. p. 65-79.

JORDÃO, C.P.; ALVES, N.M.; PEREIRA, J.L.; BELLATO, C.R. Adsorção de íons Cu^{+2} em Latossolos Vermelho-amarelo húmico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 5-11, 2000.

JORDÃO, C.P.; PEREIRA, M.G.; EINLOFT, R.; SANTANA, M.B.; BELLATO, C.R.; MELLO, J.W.V. Removal of Cu, Cr, Ni, Zn and Cd from electroplating wastes and synthetic solutions by vermicomposto of cattle manure. **Journal Environmental Science Health**, v. A37, n. 5, p. 875-892, 2002.

JORIS, H.A.W.; FONSECA, A.F.; ASAMI, V.Y.; BRIEDIS, C.; BORSZOWSKI, P.R.; GARBUIO, F.J. Adsorção de metais pesados após calagem superficial em um latossolo vermelho sob sistema de plantio direto. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 1, p. 1-10, 2012.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. Soil constituents. In: TRACE elements in soils and plants. Boca Raton: CRC, 1984, p. 33-50.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. 3th.ed. Boca Raton: CRC, 2001. 413 p.

KALAVATHY, M.H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L.R. Kinect and isotherm studies of Cu (II) adsorption onto H₃PO₄-actived rubber wood sawdust. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 292, p. 354-362. 2005.

KALBITZ, K.; GEYER, W.; GEYER, S. Spectroscopic properties os dissolved humic substances – a reflection of land use history in a fen area. **Biogeochemistry**, v. 47, p. 219-238, 1999.

KASUYA, M. Recent epidemiological studies on itai itai disease as a chronic cadmium poisoning in Japan. **Water Science Technology**, v. 42, p. 147-154, 2000.

KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Ed. Agronômica “CERES”, 1985. cap. 3, p. 85.

KONONOVA, M.M. **Soil organic matter**. Oxford: Pergamon, 1966. 272 p.

KONONOVA, M.M. **Soil organic matter**: its nature, itos role in soil formation and in soil fertility. 2.ed. Oxford: Pergamon Press, 1966. 544 p.

KORSHIN, G.V.; CHI-WANG, L.; BENJAMIM, M.M. Monitoring the properties of natural organic matter through UV spectroscopy: a consistent theory. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1787-1795, 1997.

KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tóquio: Scientific Societies Press, 1987. 241 p.

LANDGRAF, M.D.; ALVES, M.R.; SILVA, S.C.; REZENDE, M.O.O. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. **Química Nova**, v. 21, n. 3, p. 278-283, 1999.

LOMBI, E.; HAMON, R.E.; McGRATH, S.P.; MCLAUGHLIN, M.J. Lability od Cd, Cu and Zn in polluted soils treated with lime, beringite and red mud and identification of a non-labile colloidal fraction of metals in soil using isotopic techniques. **Environmental Science and Technology**, Easton, v. 37, p. 979-984. 2003.

LOPES, J. M. **Caracterização e evolução das substâncias húmicas de horizontes espódicos na planície costeira do estado de São Paulo**. 2010. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2010.

LOPES, C.M. **Adsorção individual e competitiva de Cd, Cu, Ni e Zn em solos em função da variação de pH**. 2009. 101 f. Dissertação (Mestrado). Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

L'VOV, B. The analytical use of atomic absorption spectra. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 17, p. 761, 770, 1961.

MACCARTHY, P. The principles of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n.11, p. 738-751, 2001.

MAFRA, A.L.; SENESI, N.; BRUNETTI, G.; MIKLÓS, A.A.W.; MELFI, A.J. Humic Acids from hydromorphic soils of upper Negro River basin Amazonas: Chemical and spectroscopic characterization. **Geoderma**, v. 138, p. 170-176, 2007.

MANUAL de métodos de análise de solo. Rio de Janeiro: Embrapa, CNPS, 1997. 212 p.

MATOS, A.T.; FONTES, M.P.F.; COSTA, L.M.; MARTINEZ, M.A. Mobility of heavy metals as related to soil chemical and mineralogical characteristics of Brazilian soils. **Environmental Pollution**, v. 111, p. 429-435, 2001.

MATTIAZZO, M.E.; BERTON, R.S.; CRUZ, M.C.P. Disponibilidade e avaliação de metais pesados potencialmente tóxicos. In: FERREIRA, M.E. (Ed.) **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq: FAPESP, POTAFOS, 2001. 599 p.

McBRIDE, M.B. **Environmental chemistry of soils**. New York: Oxford University, 1994. 415 p.

McBRIDE, M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils. **Advances in Soil Science**, v. 10, p. 1-47, 1989.

McBRIDE, M.B.; BLASIAK, J.J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. **Soil Science Society of America Journal**, v. 43, p. 866-870, 1979.

MENCH, M.; VANGRONSVELD, J.; LEPP, N.W.; EDWARDS, R. Physico-chemical aspects and efficiency of trace element immobilization by soil amendments. In: VANGRONSVELD, J.; CUNNINGHAM, S.D. (Ed.) **Metal contaminated soils: in situ inactivation and phytoremediation**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 151-182.

MESSIAS, R.A. **Avaliação estrutural de ácidos húmicos de vermicomposto e turfa por diferentes técnicas de caracterização**. 2004. 134 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos- Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

MÉTODOS de análise química, mineralógica e física de solos. Campinas: IAC, 2009, 77 p.

MEURER, E.J. **Fundamentos de química do solo**. Porto alegre: Genesis, 2004. 173 p.

MEZZARI, I.A. **Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas**. Florianópolis. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2002.

MIELNICZUK, J. Matéria orgânica e sua sustentabilidade de sistemas agrícolas. In: SANTOS, G.A.; CAMARGO, F.A.O. (Ed.) **Fundamentos da matéria orgânica do solo: ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999. p. 1-8.

MILORI, D.M.B.P.; MARTIN-NETO, L.; BAYER, C.; MIELNICZUK, J.; BAGNATO, V.S. Humification degree of soil humic acids determined by fluorescence spectroscopy. **Soil Science**, v. 167, p. 739-749, 2002.

MITCHELL, A. Production of *Eisenia fetida* and vermicomposto from feed-lot cattle manure. **Soil Biology Biochemistry**, v.29, p. 763-766, 1997.

MOREIRA, C.S. **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. 108 f. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas) – Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Universidade de São Paulo, 2004.

MOURA, M.C.S.; LOPES, A.N.C.; MOITA, G.C. Estudo multivariado de solos urbanos da cidade de Teresina. **Química Nova**, v. 29, n. 3, p. 429-435, 2006.

MULLIGAN, C.N.; YONG, R.N.; GIBBS, B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. **Engineering Geology**, v. 60, p. 193-207, 2001.

NACHTEGAAL, M.; MARCUS, M.A.; SONKE, J.E.; VANGRONSVELD, J.; LIVI, K.J.T. van der LELIE, D.; SPARKS, D.L. Effects on in situ remediation on the speciation and bioavailability of zinc in a smelter contaminated soil. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 69, p. 4649-4664, 2005.

NAKANISHI, K. **Infrared absorption spectroscopy**. Tokyo: Nankondo, 1962. 233 p.

NIEMEYER, J.; CHEN, Y.; BOLLAG, J.M. Characterization of humic acids, composts and peat by diffuse reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy. **Soil Science Society of America Journal**, v. 56, p. 130-135, 1992.

NOGUEIRA, A.R.A.; SOUZA, G.B. **Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos**. São Carlos: Embrapa Pecuária Sudeste, 2005. 334 p.

OLIVEIRA, L.F.C.; CASTRO, M.L.L.; RODRIGUES, C.; BORGES, J.D. Isotermas de sorção de metais pesados em solos do cerrado de Goiás. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 7, p. 776-782, 2010.

OSTE, L.A.; LEXMOND, T.M.; van RIEMSDIJK, W.H. Metal immobilization in soils using synthetic zeolites. **Environmental Quality**, v. 31, p. 813-821, 2002.

OUATMANE, A.; D'ORAZIO, V.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Chemical and physicochemical characterization of humic acid-like materials from composts. **Composts Science Land Utilization**, v. 10, n. 1, p. 39-46, 2002.

PEREIRA, M.G.; ARRUDA, M.A.Z. Vermicompost as a natural adsorbent material: Characterization and potentialities for cadmium adsorption. **Journal Brazilian Chemistry Society**, v. 14, n. 1, p. 39-47, 2003.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, p. 810-832, 2001.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. **Advances in Agronomy**, v. 75, p. 57-134, 2002.

PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography. **Chemosphere**, v. 33, p. 595, 1996.

PICCOLO, A.; STEVENSON, F.J. Infrared spectra of Cu^{+2} , Pb^{+2} and Ca^{+2} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, p. 195-208, 1982.

PIERANGELI, M.A.P.; GUILHERME, L.R.G.; CURI, N.; COSTA, E.T.S.; DE LIMA, J.M.; MARQUES, J.J.G.S.M.; FIGUEIREDO, L.F.P. Comportamento sortivo, individual e competitivo de metais pesados em latossolos com mineralogia contrastante. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v. 31, p. 819-826, 2007.

PIEZYNSKI, G.M.; SIMS, J.T.; VANCE, G.F. **Soils and environmental quality**. 3rd.ed. Boca Raton: CRC, 2005. 569 p.

PIRES, A.M.M.; MATTIAZZO, M.E. Seção IX – Poluição do solos e qualidade ambiental. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, n. 31, p. 143-151, 2007.

POLAK, J.; SULKOWSKI, W.W.; BARTOSZEK, M.; PAPIEZ, W. Spectroscopic studies of the progress of humification processes in humic acid extracted from sewage sludge. **Journal of Molecular Structure**, v. 744-747, p. 983-989, 2005.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent- kinetics and isotherm analysis, **Journal of Hazardous Materials**, p. 116-124, 2006.

REEVES, D.W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping systems. **Soil and Tillage Research**, v. 43, p. 131-167, 1997.

REZENDE, M.O.O. **A importância ambiental das substâncias húmicas**. São Carlos, 1999. 147 f. (Tese – Livre docência) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1999.

ROCHA, J.C.; OLIVEIRA, L.C.; MORAIS, L.C.; CAMPOS, V.; FRACETO, L.F.; ROSA, A.H. Caracterização estrutural das substâncias húmicas aquáticas extraídas dos rios Itapanhaú e Ribeira de Iguape. **Química Nova**, v. 34, n. 5, p. 753-758, 2011.

ROLDAN, P.S.; KRUG, F.J.; NÓBREGA, J.A. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica empregando filamentos de tungstênio. **Revista Analytica**, n. 25, p. 58-68, 2006.

ROSS, S.M. Retention, transformation and mobility of toxic metals in soils. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agrônômico, 1994. 285 p.

SCHNITZER, M.; KHAN, S.U. **Soil organic matter**. Amsterdam: Elsevier, 1978. 319 p.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, p. 29-30, 1993.

SCHULTEN, H.R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v. 162, p. 115-130, 1997.

SENESI, N. Molecular and quantitative aspects os the chemistry of fúlvico acid and its interactions with metal ions and organic chemicals. Pt.1. The electron spin resonance approach. **Analytica Chimca Acta**, v. 232, p. 51-75, 1990.

SENESI, N.; LOFFREDO, E. The chemistry of soil organic matter. In: SPARKS, D.L. (Ed.) **Soil physical chemistry**. Boca Raton: CRC, 1999. cap. 6, p. 242-370.

SENESI, N.; MIANO, T.M.; PROVENZANO, M.R.; BRUNETTI, G. Characterization, differentiation, and classification of humic substances by spectroscopy. **Soil Science**, v. 152, p. 259-271, 1991.

SILVEIRA, M.L.A.; ALLEONI, L.R.F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J.C. Copper adsorption in oxidic soils after removal of organic matter and iron oxides. **Communications of Soil Science and Plant Analysis**, v. 33, n. 19/20, p. 3581-3592, 2002.

SILVERSTEIN, R.N.; BASSER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 5.ed. São Paulo: Editora Guanabara, 1994. 387 p.

SINGH, M. Retention of added copper by two soils as affected by organic matter, CaCO₃ and exchangeable ions. **Geoderma**, v. 5, p. 219-227, 1971.

SOARES, M.R.; CASAGRANDE, J.C.; MOUTA, E.R. Effects of soil solution parameters on cadmium adsorption by Brazilian variable charge soils. **Community Soil Science**. v. 32, p. 324-332. 2009.

SPARKS, D.L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic, 1995. p. 23-51.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 1989. 277 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry**. New York: John Wiley, 1982. 443 p.

STEVENSON, F.J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions**. New York: John Wiley, 1994. 496 p.

SWIFT, R.S. Molecular weight, size, shape, and charge characteristics of humic substances: Some basic considerations. In: HAYES, M.H.B.; MacCARTHY, P.; MALCOLM, R.L.; SWIFT, R.S. (Ed.). **Humic substances II: in search of structure**. New York: John Wiley, 1989. p. 449-466.

TAKIZAWA, Y. Understanding Minamata disease and strategies to prevent further environmental contamination by methylmercury. **Water Science Technology**, v. 42, p. 139-146, 2000.

THORNTON, S.F.; TELLAM, J.H.; LERNER, D.N. Attenuation of landfill leachate by UK Triassic sandstone aquifer materials. 1. Fate of inorganic pollutants in laboratory columns. **Journal of contaminant Hydrology**, n. 43, p. 327-354, 2000.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (USEPA). Disponível em: <<http://www.epa.gov>> Acesso em: 14 jun. 2012.

VALLADARES, G.S.; PEREIRA, M.G.; dos ANJOS, L.H.C. Adsorção de fósforo em solos de argila de atividade baixa. **Bragantia**, v. 62, n. 1, p. 111-118, 2003.

VÁSQUEZ, T.G.P. **Avaliação da remoção de Cd e Zn de solução aquosa por bioadsorção e bioflotação com *Rhodococcus opacus***. 2005. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Pontifícia Universidade Católica – PUC, Rio de Janeiro, 2005.

WANDRUSKA, Von R. The micellar model of humic acid: evidence from pyrene fluorescence measurements. **Talanta**, v. 80, p. 39-47, 2009.

WELZ, B. **Atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1985. 1v.

WERSHAW, R.L. A new model for humic materials and their interactions with hydrophobic organic chemical in soil-water or sediment water systems. **Journal of Contaminant Hydrology**, v. 1, p. 29-45, 1986.

WERSHAW, R.L. Model for humus in soils and sediments. **Environmental Science & Technology**, v. 27, p. 814-816, 1993.

YU, T.R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University, 1997. 505 p.

ZBYTNIEWSKI, R.; BUSZEWSKI, B. Characterization of natural organic matter (NOM) derived from sewage sludge compost. Part 1: Chemical and spectroscopy properties. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 471-478, 2005.

ZSOLNAY, A.; BAIGAR, E.; JIMENEZ, M.; STEINWEG, B.; SACCOMANDI, F. Differentiating with fluorescence spectroscopy the sources of dissolved organic matter in soils subjected to drying. **Chemosphere**, v. 38, p. 45-50, 1999.