

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA  
Curso de Doutorado em Química – Associação Ampla  
UEL/UEPG/UNICENTRO

DANIELE CRISTINA HASS SEREMETA

**REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO COMPOSTO HUMICO  
PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE LODO DE ESGOTO  
INDUSTRIAL E TABACO DE CIGARRO CONTRABANDEADO EM  
REATOR**

PONTA GROSSA  
2019

DANIELE CRISTINA HASS SEREMETA

**REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO COMPOSTO HUMICO  
PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE LODO DE ESGOTO  
INDUSTRIAL E TABACO DE CIGARRO CONTRABANDEADO EM  
REATOR**

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor(a) em Química, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Química, – Associação Ampla UEL/UEPG/UNICENTRO, Área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos

PONTA GROSSA  
2019

S483 Seremeta, Daniele Cristina Hass  
Remoção de metais utilizando composto húmico proveniente do tratamento de lodo de esgoto industrial e tabaco de cigarro contrabandeado em reator / Daniele Cristina Hass Seremeta. Ponta Grossa, 2019.  
142 f.

Tese (Doutorado em Química - Área de Concentração: Química),  
Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos.

1. Composto húmico. 2. Tabaco de cigarros contrabandeado. 3. Lodo de esgoto. 4. Remoção de metais. I. Campos, Sandro Xavier de. II. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Química. III.T.

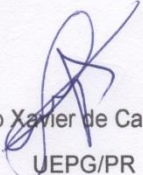
CDD: 544.6

**TERMO DE APROVAÇÃO**

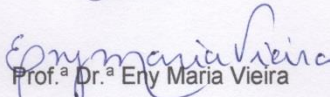
**DANIELE CRISTINA HASS SEREMETA**

**“REMOÇÃO DE METAIS UTILIZANDO COMPOSTO HUMICO PROVENIENTE DO TRATAMENTO DE LODO DE ESGOTO INDUSTRIAL E TABACO DE CIGARRO CONTRABANDEADO EM REATOR”**

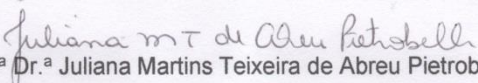
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química (Associação UEL/UEPG/UNICENTRO) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

  
Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos (Orientador)


UEPG/PR

  
Prof.ª Dr.ª Eny Maria Vieira

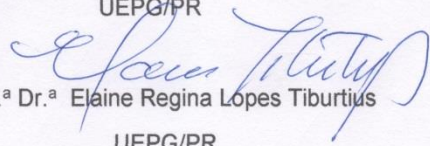
USP-São Carlos/SP

  
Prof.ª Dr.ª Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

UTFPR – Ponta Grossa/PR

  
Prof. Dr. Sérgio da Costa Saab

UEPG/PR

  
Prof.ª Dr.ª Elaine Regina Lopes Tiburtius

UEPG/PR

**Ponta Grossa, 13 de setembro de 2019.**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à Deus, pelo dom da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sandro Xavier de Campos, em primeiro lugar obrigada pela grande oportunidade de sua orientação, por ter acreditado e confiado em mim para que a realização deste trabalho fosse possível. Agradeço por toda ajuda, paciência, apoio e compreensão concedida durante todo o doutorado.

À minha família, principalmente ao meu marido Taumy, minha mãe Thelma, meu pai Celso, pelo apoio, incentivo, compreensão e por estarem sempre ao meu lado nos momentos em que mais precisei me dando forças para alcançar meus objetivos, e por não me deixarem desistir. E a toda minha família (irmãos, avó, sogros, tios, primos) que mesmo distantes acreditaram no meu sonho.

À CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela bolsa concedida para a realização do doutorado.

À UEPG e o Programa de Doutorado Associado em Química UEL/UEPG/UNICENTRO, por permitirem que este trabalho pudesse ser desenvolvido.

Ao C-Labmu onde foram realizadas todas as análises e a todos os técnicos à ele pertencentes.

Aos professores Dra. Elizabeth Weinhardt Scheffer e Dr. Sergio da Costa Saab, pelas contribuições concedidas no exame de qualificação da tese.

Às minhas amigas, Jucimara Kulek, Camila Kulek, Ana Mery Oliveira, Luciléia Colares, que estiveram presentes e me apoiaram na fase mais difícil da minha vida.

Aos amigos do grupo QAAS, ao qual eu faço parte - Cleber, Cintia, Rosimara, Danilo, Ângela além de Tatiana, Luciléia, Karine, que me acolheram de maneira especial, e me ajudaram muito durante a caminhada.

Às minhas super amigas da graduação que mesmo de longe torceram para a realização do doutorado, Bianca do Amaral, Danilla e Victória.

Aos meus amigos Carlos e Sandra, Karine e Juliano que me apoiaram e surgiram na minha vida em um momento muito especial.

Aos meus familiares e amigos, obrigada pela compreensão nos momentos de ausência.

À todos que contribuíram nas etapas do trabalho, Rosimara pela preparação do material, Luciléia Colares na contribuição experimental e científica durante a qualificação, Cleber por toda sua ajuda, paciência e contribuição científica em todo o trabalho, Taumy meu marido por ajudar nas coletas das amostras, e por ter tido paciência a todo momento.

À todos que contribuíram de alguma forma e fizeram parte desta caminhada para a realização deste trabalho, meu muito obrigada.

Começar do zero não é ruim. Começar do zero é um bônus que a vida te deu para fazer certo dessa vez.

**(Jean Souza)**

## RESUMO

Um dos problemas que tem sido amplamente explorado e de interesse de muitos pesquisadores é a contaminação de matrizes ambientais por metais potencialmente tóxicos. Nesse sentido a adsorção tem se mostrado uma alternativa promissora devido á sua alta eficiência e baixo custo. Este trabalho teve como principal objetivo aplicar como adsorvente o composto húmico (CH) obtido a partir da compostagem em reator de tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e lodo de esgoto industrial (LEI) na remoção de metais chumbo ( $Pb^{+2}$ ), cádmio ( $Cd^{+2}$ ) e cromo total (Cr) de soluções aquosas. A capacidade de remoção do material foi investigada utilizando procedimento em batelada, e parâmetros experimentais como pH, concentração de adsorvente, concentração inicial dos metais e tempo de contato foram pesquisados. Os resultados evidenciaram que a concentração de adsorvente de  $3\text{ g L}^{-1}$  foi suficiente para saturar os sítios de ligação disponíveis dos três metais avaliados ( $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e Cr total). Para o  $Pb^{+2}$  a máxima remoção (82%) foi alcançada em pH 5,0 e tempo de 240 minutos. A capacidade máxima de adsorção para  $Pb^{+2}$ , foi  $21,454\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo segunda ordem. O  $Cd^{+2}$  apresentou máxima remoção (92%) em pH 5,0 e o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi 120 minutos. A capacidade máxima de adsorção para  $Cd^{+2}$ , foi  $28,546\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo segunda ordem. Para o Cr total, o pH 3,0 e tempo de 120 minutos foram necessários para atingir máxima remoção (72%). A capacidade máxima de adsorção para Cr total, foi  $14,92\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de Elovich. O processo de remoção para cada metal foi caracterizado por Espectroscopia no Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (FEG) acoplada a micro análise EDX (Raio X por Energia Dispersiva), onde observou-se que grupamentos hidroxila, carbonila e carboxila são os principais responsáveis pela remoção dos metais, e além disso um possível mecanismo de troca iônica entre  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e Cr total com  $Na^{+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Ca^{+2}$  pode ocorrer. O teste de lixiviação permitiu avaliar a estabilidade química dos metais sobre o composto quando em contato com soluções aquosas, confirmando a imobilização dos contaminantes. Como complemento da remoção mono metal, foi desenvolvido um estudo de remoção multi metais em diferentes condições de pH, para avaliar o comportamento das espécies sobre o adsorvente. Os resultados obtidos confirmaram que não ocorre comprometimento na remoção dos metais e/ou competição dos metais por sítios ativos da superfície do adsorvente. Por fim, aplicou-se o CH como adsorvente de metais potencialmente tóxicos em rios e lago da região de Ponta Grossa. Os resultados demonstraram que o composto produzido pelo tratamento de TCC e LEI, além de ter um baixo custo, apresentou uma elevada eficiência de remoção e pode ser aplicado como um novo adsorvente de  $Cd^{+2}$ .

**Palavras chave:** composto húmico, tabaco de cigarros contrabandeado, lodo de esgoto, remoção de metais.

## ABSTRACT

One of the problems that has been widely explored and of interest to many researchers is the contamination of environmental matrices by potentially toxic metals. In this sense, adsorption has been shown to be a promising alternative due to its high efficiency and low cost. The main objective of this work was to apply as adsorbent the humic compost (HC) obtained from composting in reactor of smuggled cigarette tobacco (SCT) and industrial sewage sludge (ISS) in the removal of metals: lead ( $\text{Pb}^{+2}$ ), cadmium ( $\text{Cd}^{+2}$ ) and total chromium (Cr) of aqueous solutions. The removal capacity of the material was investigated using batch procedure, and experimental parameters such as pH, adsorbent concentration, initial concentration of metals and contact time were investigated. The results showed that the adsorbent concentration of  $3 \text{ g L}^{-1}$  was sufficient to saturate the available binding sites of the three evaluated metals ( $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and total Cr). For  $\text{Pb}^{+2}$  the maximum removal (82%) was reached at pH 5.0 and 240 minutes time. The maximum adsorption capacity for  $\text{Pb}^{2+}$  was  $21.544 \text{ mg g}^{-1}$ , calculated by the Sips equation, and the kinetics were better adjusted using the pseudo second order model.  $\text{Cd}^{+2}$  showed maximum removal (92%) at pH 5.0, and the time required to reach equilibrium was 120 minutes. The maximum adsorption capacity for  $\text{Cd}^{2+}$  was  $28.546 \text{ mg g}^{-1}$ , calculated by the Sips equation, and the kinetics were better adjusted using the pseudo second order model. For total Cr, pH 3.0 and time of 120 minutes were necessary to reach maximum removal (72%). The maximum adsorption capacity for total Cr was  $14.92 \text{ mg g}^{-1}$ , calculated by the Sips equation, and the kinetics was better adjusted using the Elovich model. The removal process for each metal was characterized by Infrared Spectroscopy and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FEG) coupled with EDX (X-ray Dispersive Energy) microanalysis, where it was observed that hydroxyl, carbonyl and carboxyl groups are mainly responsible for metal removal, and in addition a possible ion exchange mechanism between  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$  and total Cr with  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$  may occur. The leaching test allowed to evaluate the chemical stability of metals on the compost when in contact with aqueous solutions, confirming the immobilization of contaminants. As a complement to mono-metal removal, a multi-metals removal study under different pH conditions was developed to evaluate the behavior of the species on the adsorbent. The results confirmed that there is no compromise in metal adsorption and/or metal competition for active adsorbent surface sites. Finally, HC was applied as adsorbent of potentially toxic metals in rivers and lakes of Ponta Grossa region. The results showed that the compost produced by the treatment of SCT and ISS, besides having a low cost, presented a high removal efficiency and can be applied as a new adsorbent of  $\text{Cd}^{+2}$ .

**Keywords:** humic compost, smuggled cigarette tobacco, sewage sludge, metals removal.



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Possíveis formas de isothermas de adsorção, relacionando a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) versus a concentração do sorvato em solução ( $C_e$ ). .....	33
<b>Figura 2.</b> Principais vias propostas para a formação das SH no solo, água ou processo de compostagem. ....	41
<b>Figura 3.</b> Representação esquemática do modelo micelar para substâncias húmicas. ....	42
<b>Figura 4.</b> Estruturas propostas para o ácido húmico por Schulten & Schnitzer (1993) .....	43
<b>Figura 5.</b> Modelo tridimensional de uma estrutura de AH proposto por Schulten; Schnitzer, (1995).....	44
<b>Figura 6.</b> Fluxograma metodológico empregado na execução do projeto.....	51
<b>Figura 7.</b> A) Vista superior de um esquema representativo do reator identificando os pontos de coleta (pontos em azul); B) Reator utilizado na compostagem e material coletado para análise. ....	52
<b>Figura 8.</b> A) Fluxograma do procedimento de extração de AH e AF a partir do composto B) fotos das etapas de extração.....	54
<b>Figura 9.</b> Mapa dos pontos de coleta das amostras de água localizados na Região de Ponta Grossa .....	63
<b>Figura 10</b> – Perfil espectroscópico de UV-Vis do CH e suas frações AH e AF. ....	74
<b>Figura 11</b> - Espectro de FTIR de CH e suas frações AH e AF.....	77
<b>Figura 12</b> - Efeito do pH na eficiência de remoção de $Pb^{2+}$ . Condições: $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; composto = $5,0 \text{ g L}^{-1}$ ; $t = 1440 \text{ min}$ ; pH entre 2,0 a 11,0. (Media $\pm$ SD, $n=3$ ).....	81
<b>Figura 13</b> - Efeito da concentração do composto húmico na remoção de $Pb^{2+}$ . Concentração do composto entre 1,0 a $10,0 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5,0; $t = 1440 \text{ min}$ ; $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ . (Media $\pm$ SD, $n=3$ ).....	82
<b>Figura 14</b> - Efeito da concentração de $Pb^{2+}$ . Concentração de $Pb^{2+}$ entre 2,0 a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0; $t = 1440 \text{ min}$ ; composto = $3,0 \text{ g L}^{-1}$ . (Media $\pm$ SD, $n=3$ ) .....	83
<b>Figura 15.</b> Isothermas de adsorção de equilíbrio para $Pb^{2+}$ . Concentração do composto húmico = $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ; $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0 $t = 1440 \text{ min}$ .....	85
<b>Figura 16.</b> A) Efeito do tempo de contato no processo de remoção de $Pb^{2+}$ ; B) Modelos cinéticos para o efeito do tempo no processo de adsorção de $Pb^{2+}$ . Tempo de 0 a 1440 min, pH = 5,0; composto = $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ; $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ . ....	86
<b>Figura 17.</b> Espectro FTIR normalizado para o composto obtido de TCC e LEI. a) Espectro do composto sem remoção; b) Espectro do composto com remoção de $Pb^{2+}$ .....	90
<b>Figura 18.</b> Espectros de EDX do composto húmico e suas respectivas frações de metais em percentual: (A) composto húmico antes da remoção; (B) composto húmico após remoção de $Pb^{2+}$ . ....	91
<b>Figura 19</b> - Efeito do pH na eficiência de remoção de $Cd^{2+}$ . Condições: $Cd^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Composto húmico = $5,0 \text{ g L}^{-1}$ ; $t = 1440 \text{ min}$ ; pH entre 2,0 e 11,0 (média $\pm$ DP, $n = 3$ ) .....	93
<b>Figura 20</b> - Efeito da concentração de composto na remoção de $Cd^{2+}$ . Concentração de composto entre 1,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ ; pH = 5,0; $t = 1440 \text{ min}$ ; $Cd^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ (média $\pm$ DP, $n = 3$ ).....	95
<b>Figura 21</b> - Efeito da concentração de $Cd^{2+}$ . ( $Cd^{2+} = 2,0$ a $50,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0; $t = 1440 \text{ min}$ ; composto húmico = $3,0 \text{ g L}^{-1}$ . ....	96

<b>Figura 22</b> - Isotermas de adsorção de equilíbrio para $Cd^{2+}$ . Concentração de composto húmico= 3,0 g L <sup>-1</sup> ; $Cd^{2+}$ = 10,0 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 5,0; t = 1440 min.....	97
<b>Figura 23</b> - Efeito do tempo de contato no processo de remoção de $Cd^{2+}$ . Tempo: 0 to 1440 min, pH = 5,0; composto húmico = 3,0 g L <sup>-1</sup> ; $Cd^{2+}$ = 10,0 mg L <sup>-1</sup> .....	98
<b>Figura 24</b> - Modelos cinéticos usados para avaliar o efeito do tempo no processo de adsorção de $Cd^{2+}$ .....	99
<b>Figura 25.</b> Espectro FTIR normalizado para o composto húmico obtido de TCC e LEI. Em preto está representado o espectro do composto húmico sem remoção e em vermelho o espectro do composto húmico com remoção de $Cd^{2+}$ .....	100
<b>Figura 26</b> - Espectro EDX do composto húmico: A: antes da remoção, B: após remoção de $Cd^{2+}$ .....	101
<b>Figura 27</b> -Efeito do pH na eficiência de remoção de Cr total. Condições: Cr =20,0 mg L <sup>-1</sup> ; composto húmico= 5,0 g L <sup>-1</sup> ; t= 1440 min; pH entre 2,0 a 11,0. (Media ±SD, n=3).....	103
<b>Figura 28</b> -Efeito da concentração de adsorvente na eficiência de remoção de Cr total. Condições: pH=3,0; Cr =20,0 mg L <sup>-1</sup> ; t= 1440 min; Concentração de composto entre 1,0 e 10,0 g L <sup>-1</sup> (Media ±SD, n=3).....	105
<b>Figura 29</b> - Efeito da concentração de Cr total (Cr total= 2,0 a 50,0 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 3,0; t = 1440 min; composto húmico = 3,0 g L <sup>-1</sup> )......	106
<b>Figura 30</b> - Isotermas de adsorção de equilíbrio para Cr total. Concentração de composto húmico= 3,0 g L <sup>-1</sup> ; Cr= 20,0 mg L <sup>-1</sup> ; pH = 3,0; t = 1440 min. ....	107
<b>Figura 31</b> - Efeito do tempo de contato no processo de remoção de Cr total. Tempo: 0 a 1440 min, pH = 3,0; composto húmico = 3,0 g L <sup>-1</sup> ; Cr = 20,0 mg L <sup>-1</sup> .....	108
<b>Figura 32</b> -Modelos cinéticos usados para avaliar o efeito do tempo no processo de adsorção de Cr total. ....	110
<b>Figura 33.</b> Espectro FTIR normalizado para o composto húmico obtido de TCC e LEI. Em preto está representado o espectro do composto húmico sem remoção e em vermelho o espectro do composto húmico com remoção de Cr total.....	111
<b>Figura 34</b> - Espectro EDX do composto húmico. A: antes da remoção, B: após remoção de Cr total. ....	112
<b>Figura 35.</b> Remoção de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total aplicando os materiais denominados CH e AH. ....	114
<b>Figura 36</b> – Remoção multi metais de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total em diferentes condições de pH (3,0; 5,0 e 7,0) comparados aos valores de remoção ótima de cada espécie metálica. ....	115
<b>Figura 37</b> - Espectro FTIR normalizado avaliando o comportamento do composto húmico obtido de TCC e LEI na remoção multi metais em diferentes valores de pH. Em azul está represento o espectro do composto, em vermelho a remoção multi metálica em pH 3,0; em verde em pH 5,0 e roxo em pH 7,0.....	117
<b>Figura 38</b> - Espectros EDX do composto após remoção multi metais em pH 3,0 (A); 5,0 (B) e 7,0 (C).....	118
<b>Figura 39</b> – Remoção de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total dos rios e lago de Ponta Grossa comparados aos valores de remoção ótimo de cada espécie metálica. ....	123

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Equações das curvas analíticas para determinação de CT e CI e os coeficientes obtidos. ....	57
<b>Tabela 2.</b> Curvas analíticas, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos por FAAS dos metais $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total.....	61
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros físico-químicos necessários para avaliar a qualidade das amostras de água avaliadas.....	65
<b>Tabela 4-</b> Equações das curvas analíticas para determinação de metais das águas coletadas e coeficientes de correlação obtidos por GF AAS. ....	67
<b>Tabela 5.</b> Resultados dos parâmetros físico-químicos (pH, CE e CTC) e elementares (C, N e razão C/N) do composto, AH e AF utilizados nesta pesquisa.....	68
<b>Tabela 6.</b> Valores de C orgânico ( $mg L^{-1}$ ), taxa e índice de humificação (%) e razões AH/AF e CTC/COD do composto e frações estudadas .....	72
<b>Tabela 7.</b> Razão $E_4/E_6$ calculadas através da espectroscopia de UV-Vis para CH, AH e AF.....	74
<b>Tabela 8-</b> Principais grupos de compostos húmicos (CH) que absorvem radiação na região do IV. ....	76
<b>Tabela 9.</b> Razões calculadas através da espectroscopia de FTIR para os CH, AH e AF.....	78
<b>Tabela 10-</b> Composição elementar obtida por Fluorescência de Raio X no CH e nas frações AH e AF.....	79
<b>Tabela 11</b> – composição elementar (%) do composto puro, e após remoção multi metais em pH 3,0; 5,0 e 7,0. ....	118
<b>Tabela 12</b> - Caracterização físico-química das amostras de água coletadas em rios e lago de Ponta Grossa. ....	121

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AF – Ácido Fúlvico

AH – Ácido Húmico

BET – Analisador de superfícies Braunauer, Emmet e Teller

Cd - Cádmiio

Ce- Concentração do metal no equilíbrio

CE - Condutividade Elétrica

CH – Composto húmico ou composto humificado

CI – Carbono Inorgânico

CLABMU - Complexo de Laboratório Multiusuário

C/N – Razão carbono – nitrogênio

Co- Concentração inicial do metal

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

COD- Carbono Orgânico Dissolvido

Cr - Cromo

CT- Carbono Total

CTC - Capacidade de Troca Catiônica

EDX - Raio X por Energia Dispersiva do inglês *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*

EHT - Extrato húmico total

ETE – Estação de tratamento de esgoto

FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica de Chama do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*

FEG- EDX Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo acoplada a micro análise de Raio X por Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier do inglês *Fourier Transform Infrared*

GF AAS - Espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite do inglês *Graphite Furnace atomic Absorption Spectrometry*

IARC - Agência Internacional de Pesquisa em Câncer do inglês *International Agency for Research on Cancer*

IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis

IGAM - Instituto Mineiro de Gestão das Águas

IHSS – Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas do inglês *International Humic Substances Society*

LEI – Lodo de esgoto industrial

LOD – Limite de detecção

LOQ – Limite de quantificação

m – Massa de adsorvente

MAPA - Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MG – Minas Gerais

MPT – Metais potencialmente tóxicos

NBR - Normas Brasileiras

OMS – Organização Mundial da Saúde

ONU - Organização das Nações Unidas

Pb – Chumbo

PFO – Pseudo Primeira Ordem do inglês *Pseudo First Order*

pH – Potencial Hidrogeniônico

PSO – Pseudo Segunda Ordem do inglês *Pseudo Second Order*

QAAS – Grupo de Pesquisa em Química Analítica Ambiental e Sanitária

$q_e$  - Capacidade de adsorção no equilíbrio

r - coeficiente de correlação

$R^2$  – Coeficiente de determinação

RSU – Resíduos Sólidos Urbanos

SH – Substância húmica

TCC – Tabaco de cigarro contrabandeado

UEPG - Universidade Estadual de Ponta Grossa

USEPA - Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos do inglês *United States Environmental Protection Agency*

UV-Vis - Espectroscopia no ultravioleta visível

V - Volume da solução

WDXRF - Fluorescência de Raios X com dispersão por comprimento de onda do inglês *Wavelength Dispersive X ray Fluorescence*

WHO - Organização Mundial da Saúde do inglês *World Health Organization*

XPS – Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X

XAFS - Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X

## LISTA DE EQUAÇÕES

**Equação 1** – Capacidade de Adsorção no equilíbrio

**Equação 2** – Isoterma de equilíbrio de Langmuir

**Equação 3** – Isoterma de equilíbrio de Freundlich

**Equação 4** - Isoterma de equilíbrio de Sips

**Equação 5** – Cinética de adsorção de pseudoprimeira ordem

**Equação 6** - Cinética de adsorção de pseudosegunda ordem

**Equação 7** - Cinética de adsorção de Elovich

**Equação 8** – Capacidade de troca catiônica

**Equação 9** – Eficiência da remoção de metais (%)

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	20
2.1 OBJETIVO GERAL .....	20
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
3.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL CAUSADA POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	21
3.1.1 Rompimento da barragem de Mariana (2015) .....	22
3.1.2 Vazamento de minério em Barcarena (2018) .....	23
3.1.3 Rompimento da barragem de Brumadinho (2019) .....	23
3.2 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	24
3.2.1 Chumbo (Pb) .....	24
3.2.2 Cádmio (Cd) .....	25
3.2.3 Cromo (Cr) .....	26
3.3 MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE CORPOS D'ÁGUA .....	28
3.3.1 Adsorção .....	30
3.3.1.1 <i>Materiais utilizados como adsorventes de metais</i> .....	36
3.3.1.2 <i>Produto de compostagem como potencial adsorvente de metais</i> .....	39
3.4 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS .....	48
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	51
4.1. SELEÇÃO DO MATERIAL .....	52
4.2 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E FÚLVICOS (AF) .....	54
4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO, AH E AF .....	55
4.3.1 Métodos Físico-Químicos .....	55
4.3.1.1 <i>pH</i> .....	55
4.3.1.2 <i>Condutividade Elétrica (CE)</i> .....	55
4.3.1.3 <i>Capacidade de Troca Catiônica (CTC)</i> .....	56
4.3.1.4 <i>Carbono Orgânico Dissolvido (COD)</i> .....	56
4.3.2 Métodos Espectroscópicos .....	57
4.3.2.1 <i>Espectroscopia molecular na região do ultravioleta/visível (UV-Vis)</i> .....	57
4.3.2.2 <i>Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	57



4.3.2.3 <i>Fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)</i> .....	57
4.3.3 Método Elementar.....	58
4.3.3.1 <i>Analizador elementar C, H, N</i> .....	58
4.4 ESTUDO DE REMOÇÃO UTILIZANDO COMPOSTO HÚMICO COMO ADSORVENTE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	58
4.4.1 Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção.....	58
4.4.1.1 <i>Estudo de equilíbrio - Modelos de isotermas de adsorção</i> .....	59
4.4.1.2 <i>Estudo da cinética de adsorção</i> .....	60
4.4.1.3 <i>Curvas Analíticas, Limites de detecção (LOD) e Limites de quantificação (LOQ) para determinação dos metais <math>Pb^{2+}</math>, <math>Cd^{2+}</math> e Cr total nos estudos de adsorção</i> .....	60
4.4.2 Caracterização do material antes e após remoção dos metais.....	61
4.4.2.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (FEG) acoplada a micro análise de Raio X por Energia Dispersiva (EDX)</i> .....	61
4.4.2.2 <i>Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)</i> .....	61
4.4.2.3 <i>Analizador de área superficial, porosidade da BET</i> .....	62
4.4.2.4 <i>Teste de lixiviação</i> .....	62
4.4.3 Remoção de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total utilizando a fração AH .....	62
4.4.4 Avaliação da remoção considerando a interação entre os metais ( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e Cr total) .....	63
4.4.5 Aplicação do composto húmico como adsorvente de metais em amostras ambientais .....	63
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	68
5.1 SELEÇÃO, EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL.....	68
5.2 ESTUDO DE REMOÇÃO UTILIZANDO COMPOSTO HÚMICO COMO ADSORVENTE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS .....	80
5.2.1 Estudo de remoção do Chumbo ( $Pb^{2+}$ ).....	81
5.2.1.1 <i>Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção</i> .....	81
5.2.1.2 <i>Caracterização do material antes e após remoção dos metais</i> .....	89
5.2.2 Estudo de remoção do Cádmio ( $Cd^{2+}$ ).....	93
5.2.2.1 <i>Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção</i> .....	93
5.2.2.2 <i>Caracterização do material antes e após remoção dos metais</i> .....	100
5.2.3 Estudo de remoção do Cromo total (Cr total).....	102
5.2.3.1 <i>Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção</i> .....	102
5.2.3.2 <i>Caracterização do material antes e após remoção dos metais</i> .....	110
5.2.4 Remoção de $Pb^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e Cr total utilizando a fração AH .....	113
5.2.5 Avaliação da remoção considerando a interação entre os metais ( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e Cr total) .....	115

5.2.6 Aplicação do composto húmico como adsorvente de metais em amostras ambientais .....	120
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	126
<b>7 IDÉIAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	127
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	128

# 1 INTRODUÇÃO

Desde o início da humanidade o homem utiliza processos produtivos para desempenhar suas atividades básicas, como alimentação, transporte, vestimenta, habitação entre outros. O aumento das atividades antrópicas, industriais e tecnológicas tem gerado impactos em diferentes matrizes ambientais devido à contaminação com resíduos potencialmente tóxicos, no qual podemos citar os metais. Algumas espécies como cálcio, ferro, zinco, magnésio são essenciais e exercem papel determinante nos processos metabólicos de muitos organismos, porém outros como cádmio, chumbo e cromo mesmo em baixas concentrações, não exercem função biológica conhecida e podem causar efeitos adversos para seres vivos (HE; CHEN, 2014; ASUQUO; MARTIN, 2016; BASU; GUHA; RAY, 2017).

O aumento da concentração dos metais no ambiente tem sido relatado como um problema ambiental e de saúde pública da atualidade. Nos compartimentos ambientais esses metais são persistentes, indestrutíveis e tóxicos podendo se acumular e persistir nas cadeias alimentares causando efeitos deletérios ao ecossistema. Os corpos d'água são as matrizes mais ameaçadas, pois são aportes de descarga de efluentes industriais e os mais prejudicados pelos desastres ambientais ocorridos nos últimos tempos (UNGUREANU et al., 2015; AHMAD et al., 2017; ASUQUO et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017; SMOLYAKOV; SAGIDULLIN; CHIKUNOV, 2017).

Diversos métodos têm sido citados na literatura para remoção de metais de ambientes aquosos, tais como coagulação, troca iônica, filtração por membranas, precipitação química, extração por solvente, tratamentos eletroquímicos, os quais apresentam como desvantagens a baixa eficiência, alto custo operacional, período prolongado de execução e geração e disposição de produtos tóxicos de difícil descarte (BASU; GUHA; RAY, 2017; CAROLIN et al., 2017; ZHU et al., 2017; BURAKOV et al., 2018; JEON, 2018; SARAELIAN et al., 2018).

Uma alternativa promissora que tem sido de interesse por muitos pesquisadores e atraente para remoção de metais de ambientes aquosos é a adsorção, que consiste na acumulação de um soluto líquido (adsorbato) à superfície de um sólido (adsorvente) e possui diversas vantagens como à facilidade de operação, custo-efetividade, eficiência e abundância relativa dos materiais utilizados como adsorventes. No processo de adsorção é necessário avaliar os parâmetros fundamentais como: concentração inicial do adsorvente e adsorbato, pH, tempo de contato, entre outros. Para consolidar a aplicação de adsorventes em processos

de remediação, é importante realizar uma modelagem matemática do comportamento do equilíbrio e da cinética através das isotermas de adsorção (NASCIMENTO et al., 2014; DOUMER, 2016; CAROLIN et al., 2017; BURAKOV et al., 2018).

Os materiais utilizados como adsorventes devem ter uma alta interação de adsorção em relação aos contaminantes-alvo, a fim de removê-los efetivamente dos corpos d'água, tendo as características desejáveis, alta eficiência, abundância e baixo custo (CAROLIN et al., 2017; LI et al., 2017; BURAKOV et al., 2018).

Nesta perspectiva, diversos materiais têm sido desenvolvidos e relatados como adsorventes para remoção de metais de soluções aquosas podendo ser de origem natural, orgânicos, inorgânicos, biológicos, ativados ou modificados em que pode-se citar carvão ativado, nanotubos de carbonos, zeólitas, bactérias, fungos, biomassa microbiana originada de rejeitos industriais, ácidos húmicos, materiais poliméricos, entre outros. A aplicação de produtos de compostagem e substâncias húmicas como adsorventes de metais de corpos d'água é um tema relativamente recente, há poucos trabalhos publicados sobre o assunto, mas tem-se aumentado o interesse em pesquisas visto que são materiais promissores como adsorventes devido às propriedades dos mesmos (ASUQUO et al., 2017; HO et al., 2017; LI et al., 2017; BURAKOV et al., 2018; JEON, 2018; QIU et al., 2018; SARAEIAN et al., 2018; SEREMETA et al., 2019a).

Dois resíduos provenientes da produção industrial, gerados em grande escala e considerados passivos ambientais são o tabaco de cigarro contrabandeado (TCC) e o lodo de estação de tratamento de esgoto industrial (LEI) que apresentam necessidade de tratamento e destinação adequada. Ambos são resíduos orgânicos e podem ser convertidos em um composto húmico interessante para diversas aplicações. A compostagem em reatores é uma alternativa interessante para a produção do composto, e é uma tecnologia promissora visto que os parâmetros como umidade, temperatura e pH são controlados, sem que haja necessidade de revolvimento da massa a ser compostada (SILVA et al., 2016a, 2016b; CAMPOS et al., 2017; ZITTEL et al., 2018b, 2018<sup>a</sup>).

O composto húmico (CH) apresenta característica anfifílica, ou seja, sítios hidrofóbicos e hidrofílicos e estruturas condensadas com diversos grupamentos químicos como carboxilas, carbonilas, fenóis, aminas que são capazes de interagir com diversos tipos de contaminantes, tais como compostos orgânicos, fármacos e metais. A caracterização do CH e suas frações é uma etapa fundamental a ser realizada, pois fornece informações importantes dos mesmos. Porém há dificuldade de encontrar na literatura trabalhos de caracterização do composto e das frações correspondentes, pois geralmente são exploradas as características ou

do composto final, ou do ácido húmico ou fúlvico extraído (DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013; CHEN; DOU; XU, 2017; LOPEZ-SOTELO et al., 2017; LIMA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018b; SEREMETA et al., 2019).

Sendo assim, as características do material obtido da compostagem de tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de esgoto industrial em reator foram determinantes para aplicá-lo como um pretense adsorvente dos metais chumbo, cádmio e cromo em águas naturais, visto que é um material recentemente produzido e estudado, e não há relatos de sua aplicação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a utilização de composto húmico obtido da compostagem em reator de tabaco de cigarro contrabandeado, lodo de estação de tratamento de esgoto industrial e serragem na remoção de metais chumbo, cádmio e cromo de águas naturais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Extrair a fração de ácido húmico e fúlvico proveniente do composto obtido de processo de compostagem em reator;
- ✓ Caracterizar o composto e as frações de ácido húmico e fúlvico, por meio de métodos físico-químicos (pH, condutividade elétrica, capacidade de troca catiônica, carbono orgânico), espectroscópicos (Ultravioleta Visível, Infravermelho e Fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda), e elementares (carbono, nitrogênio);
- ✓ Avaliar a viabilidade da aplicação do composto húmico na remoção de metais potencialmente tóxicos,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e Cr total;
- ✓ Avaliar os parâmetros físico-químicos (pH, concentração de adsorvente, concentração dos metais, tempo de contato) que influenciam no processo de remoção de metais potencialmente tóxicos;
- ✓ Caracterizar o material adsorvente por técnica espectroscópica (Infravermelho), elementar (Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (FEG) acoplada a micro análise de Raio X por Energia Dispersiva (EDX) e analisador superficial - BET, antes e após processo de remoção com os metais potencialmente tóxicos,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  e Cr total;
- ✓ Avaliar o processo de remoção considerando a interação de metais potencialmente tóxicos;
- ✓ Aplicar o composto húmico como material adsorvente de metais potencialmente tóxicos presentes em amostras contaminadas de rios e lago da região de Ponta Grossa.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A quantidade de resíduos potencialmente tóxicos produzidos pela atividade antrópica aumentou significativamente nos últimos anos, promovendo impactos sobre diferentes matrizes ambientais. Dentre os setores produtivos que apresentam maior potencial de contaminação dos recursos naturais destacam-se o agroindustrial, siderúrgico, metalúrgico, mineração, galvanoplastia, curtumes, entre outros. Esses setores são responsáveis pela contaminação com as mais distintas espécies tóxicas como: pesticidas, herbicidas, corantes e metais (VAGHETTI, 2009; WORLDOMETERS, 2019).

Metais como ferro (Fe), manganês (Mn), zinco (Zn), cobre (Cu), selênio (Se), em baixas concentrações são considerados micronutrientes essenciais e exercem papel determinante nos processos metabólicos importantes à manutenção da vida de muitos organismos. Os metais não essenciais como, cádmio (Cd), chumbo (Pb), mercúrio (Hg), cromo (Cr) entre outros, mesmo em baixas concentrações, não exercem função biológica conhecida e podem causar efeitos adversos para seres vivos, sendo considerados tóxicos (TEMPLETON et al., 2000; VAGHETTI, 2009; HE; CHEN, 2014).

No que diz respeito à presença de metais em compartimentos ambientais é conhecido que são persistentes, pois permanecem no meio ambiente sob diferentes formas, sem serem degradados ao longo do tempo e são considerados tóxicos podendo se acumular nas cadeias alimentares causando efeitos deletérios ao ecossistema (ASUQUO; MARTIN, 2016; BASU; GUHA; RAY, 2017). A presença de metais em ambientes aquáticos causa mortalidade de peixes. No solo, ocasiona redução na fertilidade e desenvolvimento de plantas, e no organismo humano (via cadeia alimentar) podem se acumular, provocando inúmeras doenças e causar até a morte (ROSA, 1998).

#### 3.1 CONTAMINAÇÃO AMBIENTAL CAUSADA POR METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Um dos principais problemas ambientais e de saúde pública da atualidade é a contaminação de corpos de água e solos, ocasionado por metais potencialmente tóxicos (MPT) (SMOLYAKOV; SAGIDULLIN; CHIKUNOV, 2017). Esses metais podem ser incorporados direta ou indiretamente nos sistemas aquáticos por diversas vias tais como, intemperismo e lixiviação de rochas, solos, deposições atmosféricas, industrialização, queima de combustíveis fósseis. Além disso, os metais aportam em diversas matrizes ambientais, devido à intensa atividade antrópica, atividades agrícolas e avanços tecnológicos nos

processos de industrialização às quais vem contribuindo com o aumento da concentração dessas espécies no ambiente e tem impulsionado impactos sobre ecossistemas, comprometendo a sua qualidade. As principais formas de contaminação dos corpos de água ocorrem devido à descarga de efluentes de indústrias e refinarias, descarte de produtos comerciais, queima de combustíveis fósseis e representa uma ameaça significativa para a saúde humana e ambiental (AHMAD et al., 2017; ASUQUO et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017).

Além disso, na segunda metade do século 20, foi observada grande preocupação para a contaminação com espécies metálicas, uma vez que muitos acidentes industriais e ambientais ocorreram e alertaram o mundo para questões ambientais ((UNGUREANU et al., 2015). A seguir, estão relatados alguns dos principais desastres ambientais ocorridos no Brasil, que causaram danos irreparáveis às populações (Informações disponíveis em PRAEVI Educacional; Super Interessante; EBC; Jornal da Unicamp -2019; BORGES; FERREIRA; ROVER, 2017).

### 3.1.1 Rompimento da barragem de Mariana (2015)

O rompimento da barragem de Fundão, da empresa Samarco em Mariana (MG), provocou a liberação de 62 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração. O vazamento atingiu o Rio Doce, que abastece mais de 230 municípios no estado e em Espírito Santo e devastou a cidade de Mariana, juntamente com suas populações ribeirinhas. Aproximadamente 19 pessoas morreram. O IBAMA (Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis) ressalta que o impacto ecológico foi devastador, onde mais de 80 espécies do rio estão em risco, sendo 12 endêmicas e podem ser extintas. À medida que a lama atinge os ambientes aquáticos, ocorre a morte de todos os organismos ali encontrados, como algas e peixes, em razão da falta de oxigênio dissolvido na água e também em consequência da obstrução das brânquias. Devido a grande quantidade de lama muitos rios sofreram com assoreamento, mudanças nos cursos, diminuição da profundidade e até mesmo soterramento de nascentes.

Um estudo realizado por DIAS et al., (2018), quanto aos impactos causados após o rompimento da barragem, demonstrou que a qualidade da água do rio Doce, já vinha sofrendo em relação à contaminação de alguns metais, mas que foi potencializada no período imediato após o rompimento da barragem, principalmente em relação a alguns elementos como alumínio, ferro, manganês e arsênio.



### 3.1.2 Vazamento de minério em Barcarena (2018)

Após denúncia, a perícia ambiental encontrou um duto clandestino na mineradora holandesa Hydro, que conduzia resíduos poluentes para o igarapé da região, contaminando o meio ambiente com metais tóxicos, inclusive chumbo, em comunidades ribeirinhas da cidade de Barcarena (PA).

### 3.1.3 Rompimento da barragem de Brumadinho (2019)

As informações a respeito desse desastre foram retiradas de jornais da Web como Brasil de Fato, G1, BBC News, IGAM, visto que é um acontecimento recente, e ainda não há publicações acadêmicas conclusivas sobre o tema.

Em janeiro de 2019, ocorreu um dos maiores desastres com rejeitos de mineração do Brasil. A barragem de rejeitos classificada como de "baixo risco" e "alto potencial de danos", era controlada pela Vale S.A. e estava localizado na região de Córrego do Feijão, no município brasileiro de Brumadinho, a 65 km de Belo Horizonte (MG). O rompimento da barragem de Brumadinho espalhou 13 milhões de metros cúbicos de rejeitos de mineração por mais de 46 km atingindo comunidades e rios. O rejeito é constituído basicamente de ferro, aminas (usadas na separação do minério) e sílica. De acordo com o IGAM (Instituto Mineiro de Gestão das Águas), um dia após o rompimento da barragem, amostras de água foram retiradas em 10 pontos de coleta distribuídos ao longo de 300 quilômetros, entre Brumadinho e Felixlândia, e as análises registraram presença dos metais tóxicos: cádmio, zinco, mercúrio chumbo, níquel, bário e cobre. O Governo de Minas Gerais anunciou, de acordo com análises realizadas, que após os rejeitos contaminarem o rio Paraopeba a água passou a apresentar riscos à saúde humana e animal, estando imprópria para o consumo em pelo menos em 20 municípios. No cenário municipal, no município de Brumadinho muitas áreas agrícolas férteis foram afetadas. Essas áreas que mantinham diversos tipos de culturas foram parcialmente ou totalmente destruídas.

Comparando os desastres ocorridos em 2015 e 2019, pode-se concluir que o rompimento da barragem de Mariana é considerado até então, o mais grave desastre ambiental da história provocado por vazamento de minério, pois gerou um vazamento de mais de 40 milhões de metros cúbicos de rejeitos, que percorreram mais de 600 km, e 19 pessoas morreram. E Brumadinho espalhou 13 milhões de metros cúbicos por mais de 46 km, porém foi considerado como uma calamidade pública, pois gerou um desastre industrial, humanitário e ambiental, resultando em mais de 200 mortos e 100 desaparecidos.

Alex Bastos, membro do comitê da ONU sobre barragens de minério afirma "O de Mariana não é o pior em termos de fatalidade, mas em volume e distância percorrida, é o maior desastre ambiental por rompimento de barragem. E o de Brumadinho deve ser o maior desastre em termos de tragédia humana já documentada".

A contaminação da água tornou-se uma questão crítica e de intensas pesquisas em todo mundo. A qualidade dos recursos hídricos tem sofrido diversos impactos devido: ao crescimento populacional, atividades antrópicas, processos industriais, atividades agrícolas ou desastres ambientais (GONÇALVES, 2009).

### 3.2 METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Dentre os principais metais considerados tóxicos a diferentes espécies da biota e aos seres humanos destacam-se três: Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Cromo (Cr). Portanto, é importante conhecer as fontes e riscos desses elementos para a saúde (GONÇALVES, 2009).

#### 3.2.1 Chumbo (Pb)

O Pb vem sendo usado há pelo menos 7000 anos, por ser um elemento abundante na natureza e de fácil extração. Pode ser facilmente modelado por apresentar características de maleabilidade e baixo ponto de fusão. O chumbo raramente é encontrado no seu estado elementar. O mineral sulfeto de chumbo denominado de galena (com 86,6% deste metal) é a principal forma de se encontrar chumbo na natureza, e é de interesse na mineração e comercialização (GONÇALVES, 2009).

O chumbo possui uma ampla aplicação principalmente em soldas, ligas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento da indústria automotiva, revestimento de cabos, em ligas, para a fabricação baterias, produção de aditivos da gasolina, esmaltes, fabricação de cerâmica e vidros, tintas e pigmentos (LOPEZ-SOTELO et al., 2017; SAO et al., 2017)

As principais fontes naturais de Pb são as erupções vulcânicas e o intemperismo geoquímico. Em termos mundiais, uma das principais fontes antropogênicas de chumbo é a queima da gasolina, assim como liberações industriais de fundições, fábricas de baterias, entre diversas indústrias químicas que podem contribuir para a contaminação de solos (DE ANDRADE, 2013). Nos ambientes aquáticos pode ocorrer a contaminação por Pb devido a poluição atmosférica, que aumenta o teor deste metal na água da chuva; presença de Pb em esgoto sanitário e industrial; descarga de efluentes industriais ou águas residuais relacionados

à mineração, processamento de metais, produção de têxteis e efluentes da agropecuária devido ao uso frequente de fertilizantes, pesticidas, entre outros (BERNARDO et al., 2013).

A Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC) classifica os compostos de chumbo como prováveis carcinogênicos para o ser humano (CETESB, 2017a). A adsorção de Pb pelo ser humano pode ocorrer por via respiratória, oral ou cutânea, sendo que os principais meios de absorção ocorrem por ingestão e inalação. Os efeitos adversos da exposição ao Pb vão desde a dificuldades no aprendizado e desenvolvimento comportamental até a morte (DE ANDRADE, 2013). A toxicidade do Pb é decorrente de sua interação com todas as estruturas orgânicas presentes no organismo, sendo os sistemas cardiovascular, hematológico e neurológico os mais afetados (VAGHETTI, 2009). A intoxicação de Pb em crianças é mais perigosa e frequente. Os fetos, bebês e crianças são mais sensíveis e susceptíveis aos efeitos do que os adultos, pois a capacidade de absorção pelo organismo das mesmas é maior. No organismo, o Pb inibe ou substitui o cálcio em suas funções orgânicas acarretando danos aos ossos e dentes. Além disso, também interage com grupos carboxílicos, sulfidrilas, aminas e fosfatos pertencentes a proteínas, reduzindo a síntese do DNA e replicação celular. O excesso de Pb ocasiona efeitos renais, provoca danos cerebrais com consequente diminuição de aprendizagem, desregula as atividades hormonais prejudicando a fertilidade, desenvolvimento de doenças cardiovasculares, pode induzir ao câncer e levar à morte (WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011; DOUMER, 2016; CAROLIN et al., 2017).

Devido à elevada disponibilidade de Pb na atmosfera, solo, água, e aos efeitos causados por sua absorção, sua concentração foi limitada em água potável, rios de diferentes classes e usos, e lançamento de efluentes. No Brasil, o Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA estabelece para o chumbo concentrações máximas de  $0,03 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como doce e de  $0,21 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação ao lançamento de efluentes de qualquer fonte poluidora, diretamente no corpo receptor o valor máximo estabelecido é igual  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  (CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005; 2011). De acordo com a Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency -USEPA), o limite de Pb para água potável é de  $0,015 \text{ mg L}^{-1}$ .

### 3.2.2 Cádmio (Cd)

O Cd pode ser encontrado na natureza associado a minérios de sulfetos de zinco, cobre e chumbo (DOUMER, 2016). Por apresentar baixo ponto de fusão é amplamente empregado em indústrias de galvanoplastia, fabricação de baterias, fertilizantes, pesticidas, pigmentos e

corantes, dispositivos fotovoltaicos bem como indústrias têxteis (ASUQUO et al., 2017; ASUQUO; MARTIN, 2016; JEON, 2018).

Em ambientes aquáticos a contaminação por Cd ocorre por descargas de águas residuais de atividades industriais provenientes de galvanoplastia, produção têxtil e fertilizantes (ASUQUO; MARTIN, 2016; CAROLIN et al., 2017).

O Cd pode se acumular nos organismos vivos e prejudicar o funcionamento dos órgãos vitais, por exemplo, ligar-se com enzimas respiratórias causando estresse oxidativo, ocasionar degradação óssea e renal e causar câncer (EBRAHIMI; EHTESHAMI; DAHRAZMA, 2015; AHMAD et al., 2017). A ingestão de Cd por peixes contaminados levou ao aparecimento da Doença de Itai-Itai que provoca o amolecimento dos ossos e fraturas aos seres humanos, além de dano renal. Além disso, a ingestão por água ou alimentos com altos teores desse metal, causa efeitos como toxicidade hepática, câncer de pulmão e danos ao sistema respiratório, rim, fígado e órgãos reprodutivos. A inalação de material aquecido contendo Cd pode provocar edema, traqueobronquite e pneumonia (BARAKAT 2011; ASUQUO 2016; CAROLIN et al., 2017; SARAEIAN et al., 2018). A IARC classifica o Cd e seus compostos como cancerígenos para o ser humano baseando-se em evidência de tumores pulmonares em trabalhadores expostos por via inalatória (CETESB, 2017b).

Devido a estes problemas, o Cd foi incluído como um dos poluentes prioritários preconizados pela World Health Organization (WHO) e United States Environmental Protection Agency (USEPA). De acordo com a USEPA, o nível máximo recomendado desse metal na água potável é  $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto a WHO e a American Water Works Association recomendam que a água potável não contenha mais de  $0,003 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd (BASU; GUHA; RAY, 2017). No Brasil, o CONAMA estabelece para o Cd concentrações máximas de  $0,01 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como doce e de  $0,04 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação ao lançamento de efluentes diretamente ao corpo receptor o valor máximo estabelecido é igual  $0,2 \text{ mg L}^{-1}$  para Cd (CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005; 2011).

### 3.2.3 Cromo (Cr)

O cromo é um elemento amplamente distribuído na crosta terrestre, estando muito presentes em solos, água e em materiais biológicos. O cromo existe na forma de minerais como, Cromita férrica ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), Crocoíta ( $\text{PbCrO}_4$ ) e Eskolaite ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) (WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011)

O Cromo pode existir em valências que variam de 0 a +6 porém apenas o  $\text{Cr}^{+3}$  (cromo trivalente) e  $\text{Cr}^{+6}$  (hexavalente), são suficientemente estáveis para ocorrer no ambiente, em sistemas aquáticos e soluções aquosas (WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011; López-García *et al.*, 2013).

Os compostos de cromo são usados para produção de aço, na fabricação de ligas metálicas e estruturas da construção civil, produção de baterias, como protetor de madeira, indústria de vidro e revestimento, curtimento de couro, fertilizantes, manufatura química (corantes têxteis, pigmentos) entre outros (TANG *et al.*, 2014; Markiewicz *et al.*, 2015; CAROLIN *et al.*, 2017)

As espécies de cromo apresentam comportamento e toxicidade amplamente distintos (Scancar & Milacic, 2014). O  $\text{Cr}^{+3}$  em quantidade traço é um elemento essencial para o controle do metabolismo da glicose, lipídio e proteína em animais, e apresenta função relacionada ao mecanismo de ação da insulina, enquanto que o  $\text{Cr}^{+6}$  não apresenta função biológica e estudos indicam o seu potencial como agente carcinogênico e mutagênico (López-García *et al.*, 2013; Markiewicz *et al.*, 2015).

Desde 1990, a Agência Internacional de Pesquisa do Câncer (IARC) classificou os compostos de  $\text{Cr}^{+6}$  como agentes cancerígenos, e a USEPA também considerou esta espécie de cromo como um agente mutagênico e carcinogênico (WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2011; CETESB, 2017c). Os principais problemas relacionados à acumulação do metal em órgãos vitais humanos e animais são: inflamações a pele, danos renais, hepáticos, gastrointestinais e cardiovasculares e câncer pulmonar (VAGHETTI, 2009; CAROLIN *et al.*, 2017).

A contaminação do meio aquático por Cr é uma das maiores preocupações ambientais e ocorre por descarga de águas residuais gerados em indústrias de galvanoplastia, curtumes e manufatura química (VAGHETTI, 2009; CAROLIN *et al.*, 2017).

No Brasil, o CONAMA estabelece para o Cr concentrações máximas de  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como doce e de  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$  para as águas classificadas como salina e salobra. Em relação ao lançamento de efluentes diretamente ao corpo receptor o valor máximo estabelecido é igual  $1,1 \text{ mg L}^{-1}$  para Cr (CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005; 2011).

O limite de cromo em água potável prescrito pela WHO deve ser menor que  $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ , e de acordo com a USEPA o nível máximo de cromo permitido em água potável é  $0,10 \text{ mg L}^{-1}$  (MARKIEWICZ *et al.*, 2015). Em águas naturais, a concentração de cromo total

normalmente é baixa e encontra-se na faixa de concentração entre 1 e 10 mg L<sup>-1</sup> (MARKIEWICZ et al., 2015).

A partir do conhecimento das características empíricas dos metais Pb, Cd e Cr, pode-se evidenciar que todos se apresentam como potenciais contaminantes de corpos d'água gerando preocupação ambiental e de saúde pública. Desta maneira, a necessidade de remoção dos metais dos ambientes aquáticos torna-se necessária, e diversos métodos são relatados na literatura (CAROLIN et al., 2017; BURAKOV et al., 2018).

### 3.3 MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS DE CORPOS D'ÁGUA

Diversos métodos têm sido desenvolvidos e relatados na literatura para remoção de contaminantes metálicos de corpos d'água, tais como coagulação, troca iônica, filtração por membranas, precipitação química, extração por solvente, tratamentos eletroquímicos e adsorção, sendo que cada tecnologia apresenta certas vantagens e desvantagens (CAROLIN et al., 2017; BURAKOV et al., 2018).

A *coagulação/floculação* é um dos métodos mais importantes para o tratamento de água. A coagulação consiste na desestabilização dos colóides, neutralizando as forças que os separam. Dentre os coagulantes amplamente utilizados nos processos convencionais de tratamento de águas residuais tem-se alumínio, sulfato ferroso e cloreto férrico, que resultam na remoção efetiva de partículas e impurezas por neutralização de carga de partículas. A floculação é a ação dos polímeros para formar pontes entre os flocos e unir as partículas em grandes aglomerados. Uma vez que as partículas suspensas são floculadas em partículas maiores, elas geralmente podem ser removidas ou separadas por outros métodos como por exemplo a filtração. Geralmente, o método de coagulação/floculação remove os contaminantes com alta eficiência, mas não é capaz de remover os metais completamente das águas residuais, sendo necessário incluir outras técnicas de tratamento, além disso, uma das principais desvantagens é a geração de poluente secundário (formação de lodo) devido à grande utilização de produtos químicos nesse processo (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

A *troca iônica* é um processo de separação que consiste na substituição de um íon por outro e possui alta eficiência de remoção de metais. À medida que a solução contendo a espécie metálica passa pela coluna de cátions, os íons metálicos são trocados pelos íons de hidrogênio na resina. As vantagens do processo de troca iônica são a alta capacidade de tratamento, alta eficiência de remoção, rápida cinética, baixa quantidade de resíduo

produzido. As desvantagens estão no alto custo das resinas sintéticas e na regeneração das resinas causada por contaminação secundária. Entre os materiais usados nos processos de troca iônica, destacam-se as resinas que são compostas de uma matriz polimérica reticulada na qual os grupos funcionais são fixados através de ligações covalentes nas estruturas de resina e os espaços nas estruturas permitem que os íons se transfiram apropriadamente. O trocador de íons mais favorecido é o trocador catiônico que consiste em resinas fortemente ácidas geralmente compostas por grupos ácido sulfônico e resinas básicas com presença de grupos ácido carboxílico. As resinas sintéticas que tem a capacidade específica de trocar seus cátions com os metais da água residual, e as resinas naturais como por exemplo as zeólitas, que ocorrem naturalmente em minerais e consistem em átomos de alumínio e silicato, apresentam baixo custo e alta abundância (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

A *flotação* tem sido empregada para separar o íon metálico de uma fase líquida usando a fixação de bolhas. Essas bolhas são suspensas no topo, desenvolvendo aglomerados com menor densidade do que a água, fazendo com que os flocos subam através da água e acumulem na superfície, onde podem ser removidos como lodo. Os principais processos de flotação para a remoção de íons metálicos da solução são Flotação por ar dissolvido (DAF), flotação iônica e flotação por precipitação. Nesse método a eficiência de separação é elevada, e há produção de um lodo mais concentrado, porém apresenta um alto custo inicial de implementação e alta manutenção e custos operacionais (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

A *filtração por membrana* é uma técnica de separação aplicada no tratamento de águas residuais. A filtração por membrana separa as partículas de acordo com o tamanho, concentração da solução e pressão aplicada. A membrana é composta de um material poroso específico, podendo ser de cerâmica ou polímero. Dependendo do tamanho dos poros do material da membrana, a permeabilidade da membrana é obtida, cujos processos podem ser ultrafiltração, osmose reversa, nanofiltração e microfiltração. As vantagens da filtração por membrana são alta eficiência, facilidade de operação e menor necessidade de espaço, além de ser eficiente para remover sólidos suspensos e compostos orgânicos. Porém tem como desvantagens o alto custo, a complexidade do processo, incrustação das membranas, substituição periódica das membranas e a limitação à remoção de metais devido ao baixo fluxo de permeação (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

A *precipitação química* é eficaz e amplamente utilizada em processos industriais por ser relativamente simples e apresentar baixo custo de operação. Para formar a precipitação de metais, produtos químicos são adicionados à solução, alterando o pH do meio, reagindo com

os íons metálicos e formando precipitados insolúveis. Os precipitados formados podem ser separados da água por sedimentação ou filtração, e a água remanescente pode ser usada para outros fins. A precipitação química é mais efetiva na eliminação de Cu(II), Cd(II), Mn(II), e Zn(II). Os processos convencionais de precipitação química incluem precipitação com hidróxido e precipitação com sulfeto. As vantagens do método são a simplicidade e baixo custo, porém como desvantagens pode-se citar que o método não é adequado em baixas concentrações dos íons metálicos, requer grande quantidade de produtos químicos para precipitar os metais, pode produzir uma quantidade excessiva de lama contendo os precipitados dos metais insolúveis, que são difíceis de ser tratados e eliminados (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

O *tratamento eletroquímico* consiste no revestimento de íons metálicos em uma superfície de cátodo e pode recuperar os metais no estado elementar. Esse tratamento utiliza a energia elétrica e permite a reutilização da água eliminando os poluentes sem o uso de produtos químicos. Os tratamentos eletroquímicos disponíveis são eletrocoagulação, eletroflotação, eletrodeposição, e eletrodialise. Possui como vantagens ser adequado para vários tipos de contaminantes, não libera produtos secundários, entretanto é limitado a certas aplicações devido à curta vida útil do material do eletrodo, necessita de um alto investimento inicial, as instalações tem alta manutenção e há necessidade de energia elétrica para a operação (FU; WANG, 2011; CAROLIN et al., 2017).

Algumas desvantagens dos métodos citados são a baixa eficiência, alto custo operacional, período prolongado de execução e geração e disposição de produtos tóxicos de difícil descarte (BASU; GUHA; RAY, 2017; ZHU et al., 2017; JEON, 2018; SARAEIAN et al., 2018).

### 3.3.1 Adsorção

Uma alternativa promissora que tem sido de interesse por muitos pesquisadores e atraente para remoção de metais de ambientes aquosos é a adsorção, que consiste na acumulação de um soluto líquido (adsorbato) à superfície de um sólido (adsorvente). Neste método os metais são transferidos por processo físico ou químico para os locais ativos presentes no adsorvente usado. O processo de adsorção física ou fisiossorção ocorre de forma rápida e reversível, pois as forças de ligação envolvidas são fracas, como as forças eletrostáticas ou de Van der Waals, e a sorção ocorre em toda superfície do sólido sorvente, sem preferência (sorção não específica). Devido ao fato de não haver ligação química, a fisiossorção só é possível se os íons da solução e a superfície do sólido tiverem cargas



opostas. Na adsorção química ou quimiossorção, ocorrem fortes ligações entre os grupos funcionais e os íons da solução. A quimiossorção se caracteriza por uma alta especificidade, pois só acontece nos sítios específicos da estrutura do sólido, onde há possibilidade de ligação química covalente ou iônica. Assim, a formação dos compostos é considerada irreversível, necessita de uma alta energia de ativação, tornando o processo bastante lento. A adsorção química não depende da carga original do íon, pois pode aumentar, diminuir, neutralizar ou inverter a carga dos íons. Apesar de diferentes, a quimiossorção e a fisiossorção podem ocorrer simultaneamente. As análises microscópicas como Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a Espectroscopia de Estrutura Fina de Absorção de Raios X (XAFS) e a Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios X (XPS) são exemplos de técnicas empregadas para estudar o mecanismo de sorção que está ocorrendo, e qual a estrutura do complexo formado (DOS SANTOS, 2014; NASCIMENTO et al., 2014; DOUMER, 2016; BURAKOV et al., 2018).

O processo de adsorção é um método alternativo para a remoção de metais e possui diversas vantagens como à facilidade de operação, custo-efetividade, eficiência e abundância relativa dos materiais utilizados como adsorventes (ASUQUO et al., 2017; BURAKOV et al., 2018; JEON, 2018). Além disso, o adsorvente empregado pode ser recuperado pelo processo de dessorção adequado, pois é uma técnica reversível e o adsorvente regenerado pode ser reutilizado para diversas finalidades (IHSANULLAH et al., 2016; CAROLIN et al., 2017).

A capacidade de adsorção de um adsorvente é dada por ( $q_e$ ) e representa a quantidade de adsorvato (em miligramas) retida pela massa do adsorvente (em gramas), de acordo com a Equação 1:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

em que:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio;  $C_0$  e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações iniciais e de equilíbrio do metal em solução;  $V$  (L) é o volume da solução aquosa contendo o metal e  $m$  (g) é massa do adsorvente (YANG et al., 2016; CHEN; DOU; XU, 2017; SMOLYAKOV; SAGIDULLIN; CHIKUNOV, 2017).

Existem muitos fatores que afetam a eficiência do processo de adsorção de metais de águas: por exemplo, concentração inicial do adsorvente e adsorvato, pH, tempo de contato, entre outros (CAROLIN et al., 2017; BURAKOV et al., 2018). A porcentagem (taxa) de adsorção de metais geralmente aumenta com o aumento dos fatores mencionados acima (NASCIMENTO et al., 2014).

O pH é um dos fatores mais importantes que influenciam no processo de adsorção de metais por adsorventes. A dependência do pH na retenção de metais está relacionada com a química dos metais em solução, bem como as propriedades ácido-base de vários grupos funcionais presentes na estrutura dos materiais adsorventes. No adsorvente o pH pode ativar ou desativar sítios ativos presentes, modificando a forma como esses se apresentam para o metal. No caso dos íons metálicos a elevação do pH pode gerar a formação de hidróxidos insolúveis do metal que não reagem com o adsorvente. A diminuição do pH geralmente aumenta a solubilidade de metais traços, que se apresentam na forma de cátions hidratados livre (BOTERO et al., 2014; BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016; LOPEZ-SOTELO et al., 2017). Dentre os grupos funcionais capazes de realizar a sorção de metais têm-se carboxilas, aminas, alcoóis, fenóis, hidroxilas além de sítios hidrofóbicos e hidrofílicos (KLUCAKOVA; VEZNÍKOVA, 2017).

Outro fator que interfere no processo de adsorção dos metais é a quantidade de adsorvente utilizada, pois influencia na quantidade de sítios ativos presentes e proporciona fenômenos como associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção (VAGHETTI, 2009).

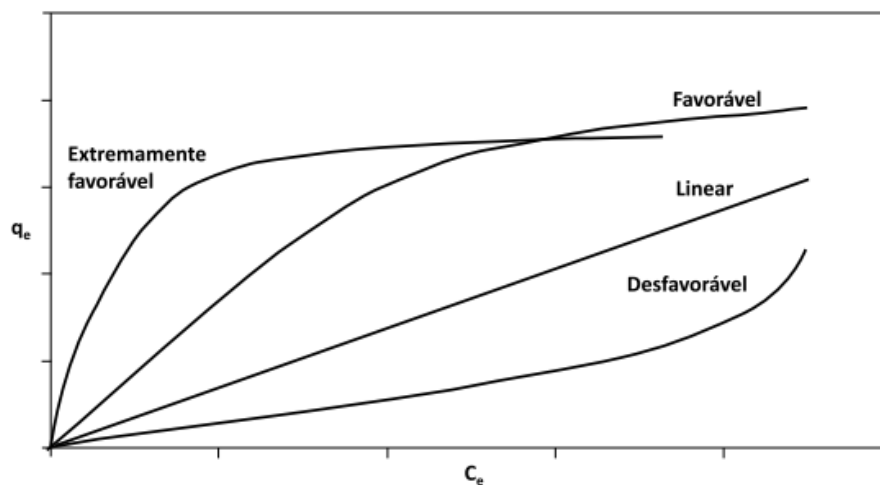
A concentração inicial de íons metálicos é um parâmetro extremamente importante, pois a diferença dessa concentração em relação à concentração dos íons metálicos nas imediações da superfície do adsorvente gera uma força motriz de difusão que ajuda a conduzir os íons até os sítios de adsorção (VAGHETTI, 2009).

O tempo de contato entre o adsorvente e adsorvato, é otimizado através da utilização de sistemas de agitação. É um parâmetro importante pois indica o comportamento cinético da adsorção para um determinado adsorvente numa determinada concentração inicial do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Para utilização de um adsorvente num processo de remoção de contaminantes é necessário avaliar os parâmetros fundamentais (anteriormente vistos) que regem um sistema adsorvente-adsorvato, tais como: pH, massa, concentração e tempo. Entretanto, somente o conhecimento desses parâmetros não é suficiente para consolidar a aplicação de adsorventes em processos de remediação. Esses processos necessitam, ainda, da modelagem matemática do comportamento do equilíbrio e da cinética de adsorção. O equilíbrio de adsorção é geralmente um requisito essencial para obtenção de informações relevantes sobre a análise de um processo de separação por adsorção. Ou seja, quando o adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida ( $C_e$ ) permaneça constante. Nesse

estágio é dito que o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente ( $q_e$ ) é determinada. Essas modelagens são realizadas pelo ajuste de parâmetros de modelos que possam descrever o comportamento experimental da adsorção, denominados de Isotermas de Sorção. A palavra isoterma está relacionada com o fato de que os ensaios são realizados em temperatura constante (isto é, sob condições isotérmicas). Essas isotermas descrevem estados de equilíbrio, representando a relação entre a “quantidade de substância sorvida por quantidade de sorvente ( $q_e$ )”, dado em  $\text{mg g}^{-1}$  e a concentração do sorvato em solução ( $C_e$ ), em  $\text{mg L}^{-1}$ . Os gráficos gerados podem apresentar várias formas e fornecer informações importantes sobre o mecanismo de adsorção como demonstrado na Figura 1 (VAGHETTI, 2009; NASCIMENTO et al., 2014).

**Figura 1.** Possíveis formas de isotermas de adsorção, relacionando a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $q_e$ ) versus a concentração do sorvato em solução ( $C_e$ ).



Fonte: Adaptado por NASCIMENTO et al., 2014

A isoterma linear mostra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato. A isoterma favorável expressa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato; a isoterma irreversível e a desfavorável indica que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente independe da concentração de equilíbrio do adsorvato e que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

Existem muitas equações matemáticas desenvolvidas para modelar as diferentes interações que ocorrem durante o processo de adsorção. Um sistema de adsorção pode ser aproximado por um ou mais modelos de isoterma dependendo das características e dos

mecanismos envolvidos. Dentre as diversas equações podemos citar: Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson, Sips, Temkin e Dubinin–Radushkevich, em que as mais comumente utilizadas são as equações de Langmuir, Freundlich e Sips pelo fato de preverem a capacidade máxima de adsorção do material (NASCIMENTO et al., 2014; CHEN, 2015).

### *Modelos de equilíbrio de adsorção*

O modelo de Langmuir foi desenvolvido originalmente para descrever sistemas gás-sólido em carvão ativado. O modelo de Langmuir considera que as moléculas são sorvidas discretamente na superfície e que a energia é a mesma em qualquer ponto, independente das moléculas vizinhas, representando uma superfície energeticamente uniforme. Este modelo assume que as espécies adsorvidas não interagem entre si e baseia-se em uma adsorção monocamada sobre uma superfície encontrando uma adsorção máxima de acordo com a saturação dos sítios pelo adsorvato. A equação de Langmuir (Equação 2) pode ser descrita como:

$$q_e = \frac{Q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2)$$

em que:  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{max}$  é capacidade de saturação monocamada de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de sorção de Langmuir ( $\text{L g}^{-1}$ ) relacionada à energia livre de sorção e representa a afinidade entre a superfície do adsorvente e o soluto (FOO; HAMEED, 2010; CHEN, 2015; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

O modelo isotérmico de Freundlich considera que a superfície do adsorvente é heterogênea, há múltiplas camadas de adsorção, pois as moléculas interagem entre si, e a afinidade entre o adsorvente e adsorvato variam em cada sítio ativo do adsorvente. Pode ser descrito como (Equação 3):

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (3)$$

em que:  $q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  é uma constante da capacidade de sorção ( $\text{L mg}^{-1}$ ) e  $1 / n$  é um parâmetro empírico da intensidade de sorção, também indica a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios de sorção na superfície do sorvente (FOO; HAMEED, 2010; CHEN, 2015; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

A isoterma de Sips é a forma combinada das isotermas de Langmuir e Freundlich em sistemas heterogêneos de adsorção. Em baixas concentrações de adsorventes, a equação de Sips reduz-se para uma isoterma de Freundlich, enquanto em altas concentrações, assume a sorção de uma monocamada, característica da isoterma de Langmuir. É dada pela seguinte Equação 4.

$$q_e = \frac{Q_{max} * K_s * C_e^{\beta_s}}{1 + K_s * C_e^{\beta_s}} \quad (4)$$

em que:  $q_e$  é a capacidade de adsorção de equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_s$  é uma constante isotérmica do modelo de Sips ( $\text{L g}^{-1}$ ),  $\beta_s$  é um expoente isotérmico de Sips,  $C_e$  é a concentração de equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ) (FOO; HAMEED, 2010; AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017).

#### *Modelos cinéticos de adsorção*

A cinética de adsorção é representada como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, incluindo a transferência de massa de um ou mais componentes contidos em uma massa líquida externa para o interior da partícula do adsorvente, os quais deverão migrar através dos macroporos até as regiões mais interiores desta partícula. Vários modelos cinéticos lineares têm sido utilizados para investigar o mecanismo que controla o processo de adsorção, tais como reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos mais amplamente empregados são os de pseudo primeira ordem ou denominada equação de Lagergren (Equação 5), pseudo segunda ordem (Equação 6) e Elovich (Equação 7) (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \left( \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \right) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (7)$$

em que:  $q_e$  e  $q_t$ : representam as quantidades de metais adsorvidos por grama de adsorvente no equilíbrio ou capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimeira ordem ( $\text{min}^{-1}$ )  $t$  é o tempo de contato (min),  $k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g/mg/min}$ ),  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg/g/min}$ ) e  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

### 3.3.1.1 Materiais utilizados como adsorventes de metais

Os materiais utilizados como adsorventes devem ter uma alta interação de adsorção em direção aos contaminantes-alvo, a fim de removê-los efetivamente dos corpos d'águas. Os principais aspectos necessários para a seleção de adsorventes são sua alta eficiência, abundância e baixo custo. Parâmetros como elevada área superficial, distribuição de tamanho de poros, grupos funcionais e a polaridade do adsorvente determinam a eficiência do processo de adsorção (CAROLIN et al., 2017; LI et al., 2017; BURAKOV et al., 2018).

Diversos materiais têm sido desenvolvidos e relatados como adsorventes para remoção de metais de soluções aquosas podendo ser de origem natural, orgânicos, inorgânicos, biológicos, ativados ou modificados tais como: carvão ativado, nanotubos de carbonos, zeólitas, bactérias, fungos, biomassa microbiana originada de rejeitos industriais, ácidos húmicos, materiais poliméricos, entre outros ( KULIKOWSKA et al., 2015; ASUQUO et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017; HO et al., 2017; LI et al., 2017; BURAKOV et al., 2018; JEON, 2018; QIU et al., 2018; SARAEIAN et al., 2018).

Wan et al., (2014) investigaram a adsorção de chumbo (II), cádmio (II) e cobre (II) de soluções aquosas usando resíduos de chá como adsorvente. Preparou-se um resíduo de chá lavando repetidamente folhas de chá comercialmente disponíveis com água fervida até que a água estivesse completamente incolor. A adsorção dos metais avaliados foi dependente do pH e os dados cinéticos dos três íons metálicos indicaram um rápido processo de sorção, e foram representados pelo modelo de pseudo segunda ordem com todos os coeficientes de correlação  $R^2 > 0,97$ . De acordo com os resultados calculados pela equação de Langmuir, as capacidades máximas de remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  foram 33,49, 16,87 e 21,02  $mg\ g^{-1}$ , respectivamente. A análise de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) dos resíduos de chá com os diferentes metais indicou que múltiplos grupos funcionais estavam envolvidos na sorção de íons metálicos, e o grupo carboxila e grupo hidroxila foram os locais de ligação primários na remoção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , enquanto o alongamento  $-CN$  e o grupo carboxila foram os principais sítios de ligação na remoção de  $Cu^{2+}$ . Os resultados indicaram que os resíduos de chá podem ser uma alternativa econômica e excelente na remoção de íons metálicos de águas contaminadas.

Montes-Atenas & Schroeder (2015) aplicaram casca de pinheiro como possível adsorvente de  $Pb^{2+}$  de águas residuais. A casca de pinheiro foi relatada como um material natural, de baixo custo e sustentável. A mesma foi obtida do sul do Chile, moída e lavada em água destilada. O material foi então ativado quimicamente com solução de ácido sulfúrico a

0,2 mol L<sup>-1</sup> e agitação por 2 h a 25 ° C. Posteriormente, a casca foi lavada com água destilada até atingir pH neutro e seca em estufa a 30°C. Os autores estudaram os possíveis mecanismos de adsorção de Pb<sup>2+</sup> na casca de pinheiro aplicando microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por refletância difusa no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Verificou-se que há alta afinidade do Pb<sup>2+</sup> em relação ao substrato de casca de pinus, obtendo capacidades de adsorção de quase 10% (93,7 mg Pb<sup>2+</sup>/g casca seca). As espécies mono-hidroxiladas e os íons livres de chumbo foram apresentados como os principais responsáveis pela adsorção. A análise de DRIFTS revelou que o mecanismo de adsorção é complexo, impulsionado principalmente por locais de superfície de casca envolvendo grupos carboxílicos. Os grupos oxigênio fenólicos e celulósicos também foram relevantes no mecanismo de adsorção de Pb<sup>2+</sup>.

Asuquo & Martin (2016) avaliaram a adsorção de Cd<sup>2+</sup> de solução aquosa aplicando como adsorvente casca de batata-doce (*Ipomoea batatas L.*). Esse material é um resíduo agrícola abundante e pode ser utilizado na remoção de Cd<sup>2+</sup>. As cascas de batata foram obtidas de uma fazenda agrícola em Uyo, na Nigéria. As cascas foram lavadas com água deionizada quente, secas em estufa a 110° C por 24 horas, e posteriormente foi pulverizado usando um almofariz e pistilo. No processo de adsorção determinou-se o efeito de vários parâmetros, tais como pH, tempo de contato e concentração inicial do íon metálico. Os resultados mostraram que a capacidade de adsorção de Cd<sup>2+</sup> aumentou com o aumento da concentração inicial de íons metálicos e do tempo, e o pH otimizado para adsorção foi em 7. A cinética de remoção de íons Cd<sup>2+</sup> indicou um ótimo tempo de contato de 180 min por meio de um perfil de captação cinética de dois estágios (equilíbrio rápido inicial e subsequente). A modelagem cinética de pseudo primeira ordem melhor descreveu os dados da adsorção de íons Cd<sup>2+</sup>, com um valor R<sup>2</sup> de 0,99. A modelagem isotérmica de Langmuir apresentou um melhor ajuste para a sorção de Cd<sup>2+</sup> e a capacidade máxima de adsorção (q<sub>max</sub>) foi de 18 mg g<sup>-1</sup> e um valor R<sup>2</sup> de 0,99 a 25°C. A análise de FTIR do adsorvente antes e após a adsorção de Cd<sup>2+</sup> indica que alguns grupos funcionais, como os grupos hidroxila, carbonila e carboxilato, podem estar envolvidos na sorção de íons metálicos. A análise de EDX indicam que o mecanismo de troca iônica e adsorção-complexação podem estar envolvidos na remoção de Cd<sup>2+</sup>. Os resultados do estudo destacam o potencial do uso de resíduos de resíduos agrícolas como adsorvente para a adsorção de íons Cd<sup>2+</sup> de correntes aquosas.

A adsorção de íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> de soluções aquosas utilizando carvão ativado mesoporoso (carvão ativado comercial, CGAC) como adsorvente foi avaliado por ASUQUO et al., (2017). O material é denominado de mesoporoso devido às propriedades obtidas por

caracterização por análise superficial - BET e Raio X por Energia Dispersiva - EDX, como superfície áspera e grossa com fendas, alta área superficial e volume de poros com distribuição de tamanho de poro bimodal. Os resultados do perfil cinético da remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , foi observado em dois estágios, primeiramente a captação inicial rápida ocorrendo em 30 min seguido por uma remoção lenta e gradual dos dois íons metálicos até 180 min, com capacidade de adsorção máxima de  $17,23 \text{ mg g}^{-1}$  e  $16,84 \text{ mg g}^{-1}$  para os íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente. A modelagem cinética, indicou que o modelo de pseudo primeira ordem (PFO) descreveu melhor a sorção do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , enquanto o modelo de pseudo segunda ordem (PSO) descreveu melhor a sorção do íon  $\text{Cd}^{2+}$ . A modelagem isotérmica foi realizada e os resultados indicaram que o modelo de Langmuir é a melhor isoterma para a descrição da sorção de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pelo adsorvente CGAC, cujas capacidades máximas ( $q_{\text{max}}$ ) obtidas foram de  $27,3 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $20,3 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Pb}^{2+}$ , indicando que o adsorvente CGAC apresentou maior afinidade pelo íon  $\text{Cd}^{2+}$ . A caracterização de FTIR indicou a presença de carboxilo, amidas, éteres e grupos ciano e nitro. Os resultados da análise de EDX do adsorvente CGAC antes e após a adsorção dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  indicaram a presença dos dois íons na superfície adsorvente e confirmaram que o adsorvente CGAC foi capaz de remover esses íons metálicos de seus respectivos sistemas aquosos.

Smolyakov; Sagidullin; Chikunov (2017) investigaram a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de soluções aquosas usando o musgo natural (*Polytrichum Comm.*) modificado com ácido húmico. Amostras do musgo foram coletadas na região de Novosibirsk (Rússia) em área não urbana, lavadas e secas. A modificação foi realizada tratando o musgo inicial com uma suspensão de carbono mesoporoso, e ácido húmico de origem natural em solução aquosa acidificada (pH 5), com adição de 0,05 g de politetrafluoretileno F-4D, cujo objetivo era para aumentar o conteúdo de grupos funcionais de superfície. Após a modificação do material com ácido húmico, a concentração total de grupos funcionais de superfície aumentou de  $1,45 \text{ mmol g}^{-1}$  para  $2,06 \text{ mmol g}^{-1}$ . A capacidade máxima de adsorção foi  $53,1 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  no pH 8,0;  $48,6 \text{ mg g}^{-1}$  para  $\text{Zn}^{2+}$  em pH 7,0 e  $30,1 \text{ mg g}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{2+}$  em pH 6,0. Os resultados obtidos mostram que o musgo modificado com ácido húmico tem potencial para remoção e recuperação de  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  de águas residuárias. Além disso, experimentos preliminares em escala real demonstram a possibilidade de usar o adsorvente como dispositivo de imersão para remediação de corpos d'água poluídos.

Na literatura há inúmeros trabalhos relatando a aplicação de diversos materiais como adsorventes de espécies metálicas. Porém a aplicação de produtos de compostagem, substâncias húmicas e ácidos húmicos como adsorventes de metais de corpos d'água é um



tema relativamente recente, há poucos trabalhos publicados sobre o assunto, mas tem-se aumentado o interesse em pesquisas visto que são materiais promissores como adsorventes devido às propriedades dos mesmos.

### *3.3.1.2 Produto de compostagem como potencial adsorvente de metais*

O aumento da geração de resíduos sólidos urbanos (RSU), com predomínio da fração orgânica (resíduos animais/ vegetais) tem sido atribuído a diversos fatores como crescimento populacional, urbanização e industrialização. A gestão dos diferentes resíduos representa uma preocupação ambiental quanto ao gerenciamento e destinação final adequado dos mesmos e é um grande desafio econômico e político em todo o mundo (ABBAS et al., 2015; AMAEZE; ADEYEMI; ADEBESIN, 2015; BESEN; JACOBI; FREITAS, 2017; ZITTEL et al., 2018a).

Considerando a crescente geração de resíduos orgânicos, os resíduos de tabaco são gerados em grande escala mundialmente, provenientes da produção industrial. Além disso, nos últimos anos, um grande volume de cigarros contrabandeados são apreendidos e passam a constituir um passivo ambiental significativamente relevante com necessidade de tratamento e destinação adequada (SILVA et al., 2016a, 2016b). No Brasil, a quantidade de cigarros apreendidos, aumentou de 199,67 milhões de maços em 2016 para 221,96 milhões de maços em 2017 (FEDERAL, 2017). Por ser tratar de um resíduo orgânico, o tabaco pode ser tratado e convertido em um composto húmico com diversas aplicações (WU et al., 2015).

O lodo de ETE é um resíduo semi-sólido, subproduto inevitável, resultante do processo de tratamento de efluentes urbanos e industriais. Grandes quantidades desse resíduo são produzidos mundialmente, sendo que no Brasil há cerca de 150.000 a 220.000 toneladas de matéria seca de lodo de ETE. O lodo é constituído principalmente por proteínas, carboidratos, fenóis e lipídios, mas também apresentam toxicidade devido a presença de poluentes orgânicos e inorgânicos e agentes patogênicos. A disposição do lodo de ETE pode ser: incineração, aterros, aplicação diretamente na agricultura ou compostagem (BETTIOL; CAMARGO, 2006; KULIKOWSKA; KLIMIUK, 2011; NAFEZ et al., 2015).

O tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e Lodo de Esgoto Industrial (LEI) são resíduos sólidos orgânicos apreendidos e produzidos em grandes quantidades e apresentam alto teor de matéria orgânica. Uma estratégia para o tratamento desses resíduos é a compostagem, que baseia-se na decomposição biológica de resíduos sólidos orgânicos e resulta em um composto (material) orgânico estável, complexo e livre de toxicidade (BERNAL et al., 1998<sup>a</sup>; KIEHL, 1985; BERNAL; ALBURQUERQUE; MORAL, 2009; WEI et al., 2017; ZITTEL et al., 2018b, 2018a). O material orgânico estável resultante da

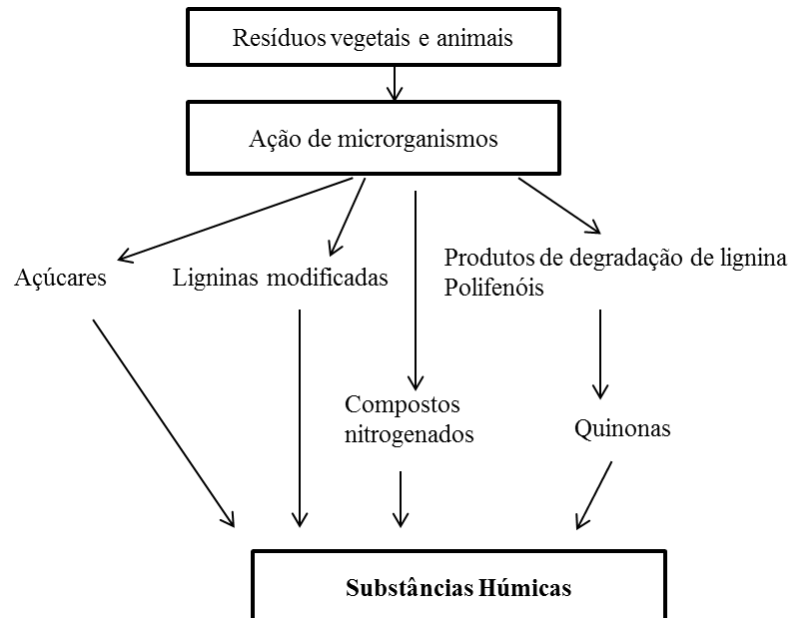
decomposição biológica pode ser denominado composto, composto orgânico, composto húmico (CH), composto humificado, húmus ou substância húmica (SH) (KIEHL, 1985, CANELLAS; SANTOS, 2005; OLIVEIRA, 2011; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011, BALDOTTO; BALDOTTO, 2014, CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015). A compostagem pode ser realizada em sistema aberto com a disposição em leiras, ou em sistema fechado em que os resíduos são colocados dentro de reatores sem a necessidade de revolvimento da massa de compostagem, e todos os parâmetros do processo de compostagem como temperatura, umidade e pH são controlados (JEONG & KIM, 2001; NETO PEREIRA, 2007; CAMPOS; RESSETI; ZITTEL, 2014; KOPCIC et al., 2014; CAMPOS et al., 2017).

As substâncias lábeis tais como: carboidratos, proteínas, aminoácidos, ácidos graxos e ácidos orgânicos presentes em resíduos orgânicos vegetais e animais são os principais precursores das Substâncias Húmicos (SH) (ou compostos húmicos - CH), as quais consistem da mistura de macromoléculas com diferentes massas molares e diversos grupos funcionais. Estes podem ser responsáveis por inúmeros processos físicos e químicos nos ambientes naturais. As SH apresentam coloração escura, estrutura complexa, elevada massa molecular, alta estabilidade frente ao ataque de microrganismos e caráter hidrofílico, estando presentes em solos, turfas, sedimentos, águas naturais e produtos de compostagem (CANELLAS; SANTOS, 2005; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; DIDONATO et al., 2016; KLUCAKOVA; VEZNÍKOVA, 2017). Em termos químicos, as SH são polímeros orgânicos naturais, possuem caráter ácido e são compostas por um esqueleto de anéis aromáticos contendo grupos funcionais quinona, fenol e catecol e uma diversidade de substituintes tais como porções carboxila, hidroxila e açúcar. Eles são caracterizados por uma ampla distribuição de massa molecular e alta heterogeneidade química (LEONE et al., 2017).

A origem das SH no solo e na água tem sido debatida há décadas. As rotas para formação de SH incluem desde a clássica teoria da “lignina” até a mais aceita na atualidade, a chamada “rota dos polifenóis”. Todas as propostas descrevem a humificação como um mecanismo complexo que envolve a quebra de bio-macromoléculas provenientes da decomposição da matéria orgânica em pequenos constituintes, tais como grupos carboxila, metoxila e fenóis, e sua sucessiva recombinação para formar uma matéria orgânica mais complexa, a chamada substância húmica que apresenta núcleos aromáticos policondensados (MCDONALD et al., 2004; PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011; SALATI; PAPA; ADANI, 2011). Na compostagem a formação das SH ocorre de maneira semelhante. O processo de compostagem produz ácidos húmicos com características químicas e estruturais semelhantes

aos dos ácidos húmicos do solo (BERNAL; ALBURQUERQUE; MORAL, 2009). A Figura 2 representa as principais vias propostas para a formação das SH.

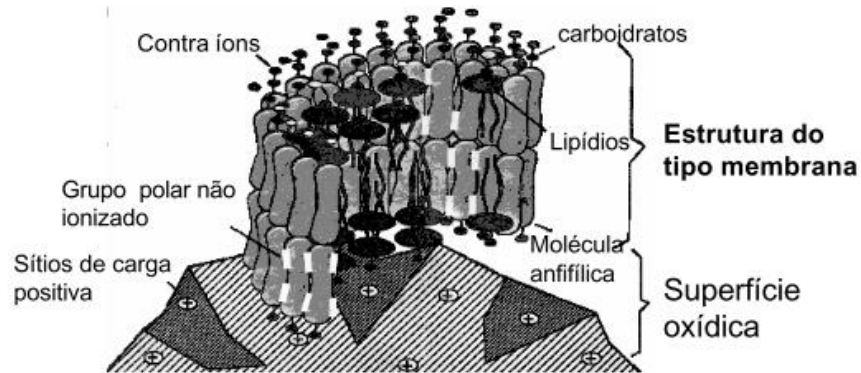
**Figura 2.** Principais vias propostas para a formação das SH no solo, água ou processo de compostagem.



Fonte: (A AUTORA Adaptado de ROSA, 2001)

Wershaw (1993) e Stevenson (1994) descrevem a origem, composição e as reações químicas do húmus com base no modelo macromolecular, em que as substâncias húmicas são consideradas como agregados unidos por forças hidrofóbicas (ligações  $\pi$ - $\pi$  e ligações de transferência de cargas) e interações através de ligações de hidrogênio. No modelo, a parte hidrofóbica está orientada para o interior consistindo principalmente em cadeias de hidrocarbonetos e a parte hidrofílica (polar) composta principalmente de grupos iônicos como ácidos carboxílicos, e porções polares não iônicas tais como fenóis, álcool, aldeídos, cetonas, amidas e aminas está voltada para o exterior, considerando a agregação das SH semelhantes a uma micela em solução aquosa (CANELLAS; SANTOS, 2005; SUTTON; SPOSITO, 2005; FEDOTOV; SHOBA, 2015). A Figura 3 representa o modelo micelar para substâncias húmicas.

**Figura 3.** Representação esquemática do modelo micelar para substâncias húmicas.



Fonte: (CANELLAS; SANTOS, 2005 adaptado de WERSHAW, 1993).

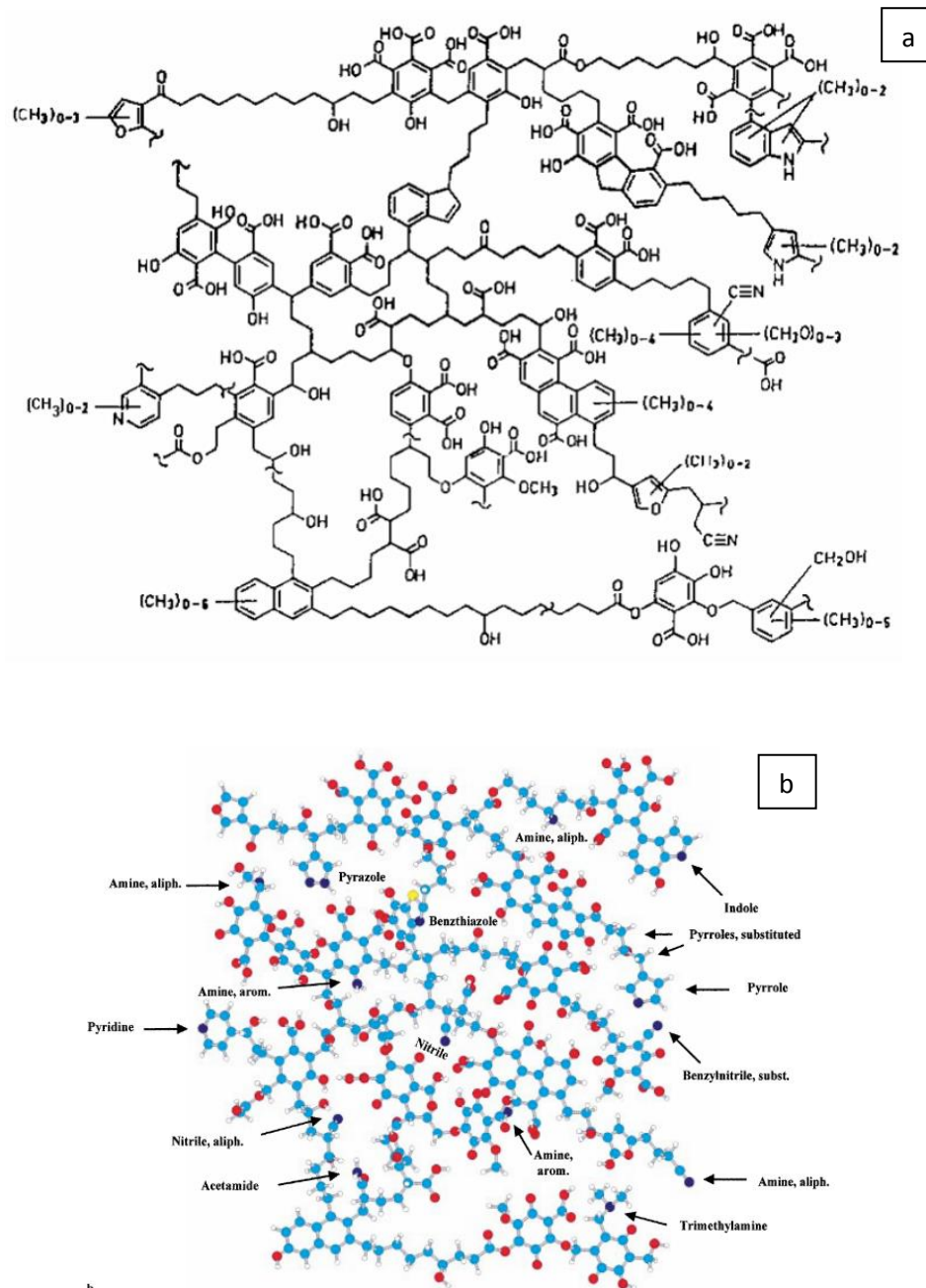
O modelo supramolecular sugere que as SH são formadas pela associação de pequenas e heterogêneas moléculas por meio de ligações covalentes e são estabilizadas por forças fracas com interações dipolo-dipolo (*van der Waals*,  $\pi$ - $\pi$  e ligações CH- $\pi$ ) em pH neutro, e ligações de hidrogênio em valores mais baixos de pH (PICCOLO, 2001; CANELLAS; SANTOS, 2005; SUTTON; SPOSITO, 2005; KLUCAKOVA; VEZNÍKOVA, 2017). As macromoléculas são caracterizadas pela mobilidade de suas frações, enquanto que os sistemas supramoleculares apresentam uma estrutura rígida (FEDOTOV; SHOBA, 2015).

As SH podem ser fracionadas quimicamente de acordo com as características de solubilidade em:

- Humina- fração insolúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. Possui reduzida capacidade de reação e está fortemente ligada à fração mineral do solo.
- Ácido Húmico (AH) - fração escura solúvel em meio alcalino, precipitando-se em forma de produto escuro e amorfo em meio ácido. Quimicamente apresentam estruturas complexas, formadas por compostos aromáticos e alifáticos com elevada massa molecular. Apresenta grande capacidade de troca catiônica e características hidrofílica-hidrofóbica.
- Ácido Fúlvico (AF) - fração solúvel em meio alcalino ou em meio ácido diluído. São constituídos quimicamente por polissacarídeos, aminoácidos, compostos fenólicos, dentre outros. Apresentam um alto conteúdo de grupos carboxílicos e maior conteúdo de grupos funcionais ácidos. Possuem massa molecular relativamente baixa e características predominantemente hidrofílicas (polares) (IHSS, 2016; Baldotto & Baldotto, 2014; Melo et al, 2016).

As Figuras 4a e 4b mostram os modelos estruturais para o ácido húmico, proposto por Schulten; Schnitzer, (1993) a partir de estudos espectroscópicos, pirólise, degradação oxidativa e microscopia eletrônica.

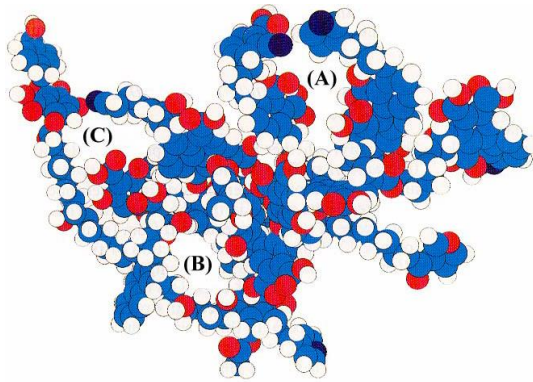
**Figura 4.** Estruturas propostas para o ácido húmico por Schulten & Schnitzer (1993)



Fonte: (SCHULTEN; SCHNITZER, 1993; FIALHO, 2007)

Os autores também propuseram um modelo de estrutura tridimensional para AH em que é possível observar a presença de cavidades de diferentes tamanhos, que podem acomodar contaminantes orgânicos, bem como elementos inorgânicos e espécies metálicas.

**Figura 5.** Modelo tridimensional de uma estrutura de AH proposto por SCHULTEN; SCHNITZER, (1995)



Legenda: ● carbono; ● oxigênio; ● nitrogênio; ○ hidrogênio. (A), (B) e (C) indicam as cavidades presentes no modelo estrutural de AH.

Dentro de processos de compostagem o principal objetivo é formação de um composto húmico, que pode ser utilizado como fertilizante orgânico sem que haja risco de contaminação, pois é capaz de fornecer elementos nutritivos e é responsável pela adsorção de cátions (CANELLAS; SANTOS, 2005; RONQUIM, 2010; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; CARON; GRAÇAS; CASTRO, 2015).

Por apresentar característica anfifílica, ou seja, sítios hidrofóbicos e hidrofílicos e estruturas condensadas com grupamentos químicos como carboxilas, carbonilas, fenóis, aminas o composto húmico é capaz de interagir com diversos tipos de contaminantes, tais como compostos orgânicos, fármacos e metais ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ) (KULIKOWSKA et al., 2015; BOGUTA; SOKOLOWSKA, 2016; AHMAD et al., 2017; CHEN; DOU; XU, 2017; LOPEZ-SOTELO et al., 2017; SILVETTI et al., 2017; BURAKOV et al., 2018; LIMA et al., 2018; ZITTEL et al., 2018b; SEREMETA et al., 2019;).

O CH devido a sua importância na interação com espécies metálicas pode exercer papel importante na remoção de contaminantes (BOTERO et al., 2014; BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016; KLUCAKOVÁ; PAVLÍKOVÁ, 2017).

Ahmad et al., (2017) avaliaram um composto derivado de frutas e vegetais como um potencial adsorvente para remover o  $\text{Cd}^{2+}$  da solução aquosa. O composto foi preparado em uma unidade de compostagem instalada no Instituto de Solos e Ciências Ambientais da Universidade de Agricultura de Faisalabad, no Paquistão. O composto foi preparado mecanicamente, triturado e transferido para reservatório de 500 kg para compostagem, onde foi mantido por 5 dias sob umidade controlada e aeração por agitação contínua a 50 rpm. O material compostado foi utilizado como adsorvente de  $\text{Cd}^{2+}$  de solução aquosa. Os resultados experimentais sugeriram que a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo do composto foi altamente dependente

do pH da solução, temperatura do sistema, tempo de contato, concentração inicial de  $\text{Cd}^{2+}$  e biomassa do composto. A máxima remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  foi obtida em equilíbrio com pH 6, concentração de biomassa  $5 \text{ g L}^{-1}$  e temperatura  $28^\circ\text{C}$ . O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) indicou que a adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  pelo composto foi melhor explicada pelo modelo isotérmico de Langmuir ( $R^2 = 0,98$ ). Os espectros de FTIR confirmam a presença dos grupos hidroxila ( $-\text{OH}$ ), e carboxila ( $-\text{COOH}$ ), juntamente com o estiramento de polissacarídeo C – O no composto e esses grupos poderiam interagir com íon  $\text{Cd}^{2+}$  em solução aquosa. Os resultados mostraram que o composto derivado de frutas e vegetais é eficaz, de baixo custo e tem grande potencial para remover  $\text{Cd}^{2+}$  de solução aquosa.

Chen; Dou & Xu, (2017) aplicaram biomassa de composto de lodo de esgoto para remoção de íons  $\text{Cr}^{6+}$  de soluções aquosas. O composto foi obtido da mistura de lodo de esgoto de águas residuais domésticas da estação de tratamento do distrito de Changping, Pequim, China, esterco bovino (CD), esterco de galinha (CM) e palha de milho seca, obtida de terras agrícolas de Pequim. A mistura foi colocada em um tanque de fermentação fechado feito de uma dupla camada de aço inoxidável e o processo de compostagem foi conduzido por 55 dias. O material obtido foi usado como um novo adsorvente para remover  $\text{Cr}^{6+}$  de água, em que alguns parâmetros com tempo de contato, dosagem de biomassa, velocidade de agitação, pH, concentração inicial de  $\text{Cr}^{6+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  foram avaliados. Os resultados evidenciaram que em uma condição alcalina, a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e concentração de composto de  $5,0 \text{ g L}^{-1}$  houve remoção de 99% ( $8 \text{ mg L}^{-1}$ ) de  $\text{Cr}^{6+}$  da água. A equação isotérmica de adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  segue o modelo de Langmuir, enquanto a adsorção de  $\text{Cr}^{3+}$  segue o modelo de Freundlich. O estudo da cinética confirmou que a adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  foi acompanhada pela reação redox. A caracterização mostrou que a adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  na biomassa do composto de lodo de esgoto é seguida pela redução parcial para  $\text{Cr}^{3+}$  por grupos de biomassa, tais como grupos hidroxila, carboxila e amino. O estudo mostrou que o composto de lodo de esgoto poderia ser usada como um potencial adsorvente para remoção de cromo hexavalente de águas residuárias.

He et al., (2017) pesquisaram utilizar como adsorvente o vermicomposto derivado de lodo de esgoto para remover simultaneamente metais ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) e tetraciclina. O lodo de esgoto foi coletado da segunda estação municipal de tratamento de águas residuais na cidade de Changsha (província de Hunan, China). Durante a vermicompostagem, diferentes materiais aditivos (solo, palha, cinza volante e serragem) foram misturados com o lodo de esgoto. O tratamento do lodo adotou um procedimento combinado de 40 dias de pré-compostagem e vermicompostagem por minhoca *E. fetida*. O composto resultante foi utilizado como potencial adsorvente de metais pesados ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) e poluente orgânico (tetraciclina (TC)).

A capacidade máxima de adsorção para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e TC em um único sistema de adsorção calculada a partir da equação de Langmuir foi de 12,80, 85,20 e 42,94  $mg L^{-1}$ , enquanto para misturas, a quantidade de adsorção foi 2,99, 13,46 e 20,89  $mg L^{-1}$ , respectivamente. A cinética de adsorção se ajustou bem ao modelo de pseudo segunda ordem, implicando interação química entre adsorvatos e grupos funcionais, tais como  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH$  e  $-CO$ , assim como a formação de complexos organo-metálicos. Os resultados de MEV e BET forneceram evidências visuais da retenção de contaminantes na superfície do vermicomposto. O vermicomposto derivado de lodo de esgoto pode ser um material de alta eficiência, ambientalmente benigno e de baixo custo para a remediação de águas residuais.

Klucaková; Pavlíková, (2017) aplicaram ácidos húmicos ligníticos como adsorvente de metais pesados. Neste trabalho, foram comparadas a adsorção de íons  $Cu^{2+}$  individualmente com a adsorção simultânea de vários íons metálicos diferentes ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e  $Zn^{2+}$ ). Os resultados indicaram que a eficiência de adsorção de  $Cu^{2+}$  individualmente por ácidos húmicos foi muito alta, quase 100% e a adsorção da mistura de íons metálicos foi maior do que 90% para todos os íons. Houve a confirmação que o cobre e chumbo formaram complexos estáveis com a lignita, devido à baixa lixiviação provavelmente por se tratar de um mecanismo de troca iônica. Os autores concluíram que ácidos húmicos ligníticos são adsorventes adequados para íons metálicos e podem ser usados também para limpeza de águas, solos e outros sistemas com concentrações baixas ou residuais de íons metálicos.

Zhu et al., (2017) compararam a adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  utilizando esterco de bovino (CM) e seu vermicomposto (CV). As propriedades de ambos materiais foram investigadas incluindo o pH, capacidade de troca catiônica (CTC), composição elementar e estrutura da superfície. Os resultados demonstram que CV apresentou pH e CTC mais altos, mais poros irregulares e é enriquecido com minerais e teor de cinzas, mas tem um menor teor de C, H, O e N do que CM. Estudos de adsorção mostraram que tanto CM ou CV seguem o modelo de Langmuir e apresenta capacidades máximas de adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  de 102,77  $mg g^{-1}$  e 38,11  $mg g^{-1}$  em CM e 170,65 e 43,01  $mg g^{-1}$  no CV, respectivamente. Estudos cinéticos mostram que a adsorção de  $Pb^{2+}$  em CM e CV se enquadram no modelo de Elovich, enquanto a adsorção de  $Cd^{2+}$  em CM e CV se encaixa em um modelo de pseudo segunda ordem. A análise de FTIR demonstra que a adsorção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  sobre CM depende principalmente da presença dos grupos OH em álcool alifático, COOH em compostos aromático e de COC da formação de carbonatos, enquanto que no CV pode ser contribuído pelos grupos OH em álcool alifático, COOH em compostos aromático, de CO da formação de carbonatos PO em fosfatos. Sendo assim, o descarte de esterco de vermicompostagem ou o material primário



podem ser aplicados de maneira eficiente, e custo-efetivamente viáveis para a remediação de metais no meio ambiente.

A avaliação do uso de compostos orgânicos derivados de resíduos sólidos urbanos para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  foi realizado por Lima et al., 2018. O principal objetivo do estudo foi examinar como diferentes métodos de compostagem (compostagem, compostagem de tela de arame e compostagem de estacas estática passivamente aerada) afetariam o produto final, e como as características dos compostos gerados influenciam sua capacidade de adsorção para o chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ), zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ). A remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  por todos os compostos foi superior a 90,0% e a maior capacidade de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  pertencia ao composto estático (99,6%), possivelmente devido à maior área superficial específica ( $62,99 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) e à maior presença de micronutrientes. As maiores capacidades de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (89,8%) e  $\text{Zn}^{2+}$  (64,0%) foram observadas para o composto de leira e foram muito semelhantes às do composto total, o que é provavelmente devido à maior quantidade de matéria orgânica nos dois materiais ( $418,70$  e  $376,17 \text{ g kg}^{-1}$ , respectivamente). Além disso, a avaliação estatística conjunta da caracterização e os resultados de adsorção revelaram que os mecanismos de adsorção de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  são semelhantes, e ambos diferem dos de  $\text{Pb}$ , que é fortemente influenciado pela microporosidade do adsorvente. Todos os compostos revelaram características promissoras de adsorção, incluindo um pH quase neutro (6,4 a 7,7); uma presença considerável de matéria orgânica ( $193,92$ - $418,70 \text{ g}^{-1}$ ); uma substancial (embora muito variada) capacidade de troca de cátions ( $29,00$ - $75,00 \text{ cmolc kg}^{-1}$ ); e porosidade significativa (volume de poros entre  $0,01113$  e  $0,05400 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). Esses resultados mostraram que os compostos compartilham características intrínsecas semelhantes, indicando que os diferentes métodos de compostagem influenciaram sutilmente as propriedades físicas e químicas dos produtos finais, e que os compostos orgânicos produzidos a partir de resíduos, apresentam baixo custo e podem ser promissores como materiais reativos alternativos para remediação de ambientes contaminados por  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ .

Shah et al., (2018) estudaram a biossorção de chumbo a partir de água contaminada utilizando composto e resíduos de biogás. O composto foi preparado a partir de frações de resíduos alimentares, plantas e resíduos vegetais. O período de compostagem durou 120 dias, em seguida a amostra foi coletada, seca em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 24 h, triturada e peneirada. Os resíduos de biogás foram obtidos de uma usina de biogás, que usava esterco de fazenda, resíduos orgânicos e resíduos de ração como matérias-primas para produzir biogás. O chorume obtido após a produção de biogás é chamado de resíduo de biogás. Esses resíduos foram secos, triturados e peneirados para serem utilizados nos experimentos de adsorção. Para

experimentos de adsorção, avaliou-se a concentração dos adsorventes (0,5, 1,0 e 1,5 g/100 mL), concentrações de  $Pb^{2+}$  (30, 60 e 90 mg L<sup>-1</sup>) e tempo de contato (15, 30, 60 e 120 min). Os resultados revelaram que ambos adsorventes apresentam potencial para adsorver  $Pb^{2+}$  de águas contaminadas. O composto apresentou melhor eficiência de remoção de  $Pb^{2+}$  (70-80%) em comparação aos resíduos de biogás (47-69%) no equilíbrio, quando a concentração inicial de  $Pb^{2+}$  foi de 30 mg L<sup>-1</sup> e concentração de adsorvente 5 g L<sup>-1</sup>. Os dados experimentais mostraram melhor ajuste dos dados aplicando o modelo isotérmico de Freundlich ( $q_{max} = 2,882 \text{ mg g}^{-1}$ ) e cinética de pseudo segunda ordem ( $q_{max} = 8,43 \text{ mg g}^{-1}$ ). A análise por FTIR indicou a presença de vários grupos funcionais aniônicos ( $-OH$ ,  $C=O$ ,  $C-O$ ,  $C=C$  e  $sp^3 C-H$ ) que podem estar envolvidos na adsorção de  $Pb^{2+}$  de solução aquosa contaminada. Os resultados da pesquisa mostraram que o composto poderia ser usado como material adsorvente eficaz em comparação com resíduos de biogás para a adsorção de  $Pb^{2+}$  a partir de solução aquosa contaminada.

Seremeta et al., (2019) estudaram a adsorção de  $Pb^{2+}$  por um composto húmico obtido a partir do tratamento do tabaco de cigarros contrabandeados e lodo de esgoto industrial. O processo de adsorção de  $Pb^{2+}$  foi avaliado em função das diferentes concentrações de adsorvente e adsorbato, variações de pH e tempo de contato. Os resultados mostraram que a capacidade adsorvente máxima de adsorção para  $Pb^{2+}$ , calculada pela equação de Sips, foi de 21,454 mg g<sup>-1</sup> com adsorvente de 3 g L<sup>-1</sup> em pH 5. O tempo necessário para atingir o equilíbrio foi em torno de 240 min e a cinética seguiu um modelo de pseudo segunda ordem. Os resultados de FTIR e EDX sugerem que o  $Pb^{2+}$  pode ter sido ligado aos grupos fenólico, carboxílico, hidroxila e amina; eles também mostram formação de complexos organometálicos e troca catiônica entre o composto e a solução. O composto húmico mostrou mais de 80% de eficiência na remoção de  $Pb^{2+}$  e pode ser utilizado como potencial adsorvente de baixo custo na remediação de ambientes contaminados.

### 3.4 CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS HÚMICOS

Devido à ampla aplicação do composto húmico e suas frações, é necessário realizar um procedimento de caracterização dos mesmos para verificação de sua identidade, avaliar alguns parâmetros de maturidade, e degradação do composto, bem como o grau de humificação e a possível capacidade de retenção de contaminantes. Assim, para essa caracterização alguns parâmetros físico-químicos (pH, condutividade elétrica (CE), capacidade de troca catiônica-CTC), carbono orgânico dissolvido (COD), elementares (carbono, nitrogênio) e espectroscópicos (Ultravioleta Visível - UV-Vis e Infravermelho com Transformada de

Fourier – FTIR e Fluorescência de Raio X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF)) vêm sendo utilizados (DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013).

O pH é um dos parâmetros que afetam a qualidade do composto final. Aumenta com a evolução da humificação do composto, tem grande relação com a capacidade de troca catiônica e influencia na retenção de contaminantes (BOTERO et al., 2014; KLUCAKOVA; VEZNÍKOVA, 2017).

A CTC tem sua origem nas cargas negativas oriundas dos grupos carboxílicos e fenólicos. Estes apresentam um átomo de hidrogênio dissociável ligado ao oxigênio e a dissociação do hidrogênio libera cargas negativas na SH, as quais podem ser ocupadas por outros cátions como cálcio, magnésio e potássio. O grau de dissociação depende do pH do meio (SENESI et al., 2007; DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013; SCAGLIA et al., 2016).

A análise elementar fornece dados quantitativos relacionados a presença de carbono (C) e nitrogênio (N), assim como a presença de metais, entretanto é uma técnica limitada quanto a informações sobre a estrutura dos compostos húmicos. As razões C/N e CTC/COD são indicativos do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos (SENESI et al., 2007; DORES-SILVA).

O uso de técnicas espectroscópicas como Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) torna passível diferenciar ácidos fúlvicos e húmicos, possibilitando a identificação da composição química e de grupos funcionais (PROVENZANO et al., 2001).

A espectroscopia de UV-Vis de compostos húmicos e frações pode evidenciar a natureza química, o grau de humificação e o caráter aromático das SH em uma ampla faixa de comprimento de onda no espectro de 200 a 800 nm (CANELLAS; SANTOS, 2005; LI et al., 2013; WANG et al., 2014). O grupo insaturado responsável pela absorção de UV-Vis é chamado de cromóforo e pode corresponder aos grupos C=C, anel aromático e C=O, responsáveis por transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  (LI et al., 2013; WANG et al., 2014). A espectroscopia de absorção de luz UV-Vis é utilizada especialmente para medidas da razão  $E_4/E_6$  (absorbância a 465 nm/absorbância a 665 nm) e reflete ao grau de humificação dos CHs. Quando a razão  $E_4/E_6$  é baixa, indica a presença de constituintes aromáticos mais humificados, quando é alta, indica presença de estruturas alifáticas menos humificadas. Quanto menor a razão  $E_4/E_6$ , maior grau de condensação da amostra (BUDZIAK; MAIA & MANGRICH, 2004, FIALHO, 2007, PRIMO; MENEZES; SILVA, 2011).

A espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier permite a caracterização de substâncias húmicas por possuir uma variedade de bandas que indicam diferentes grupos funcionais e possíveis mudanças nas regiões de estruturas alifáticas, aromáticas e de polissacarídeos (FIALHO, 2007; BOGUTA; SOKOLOWSKA, 2016).

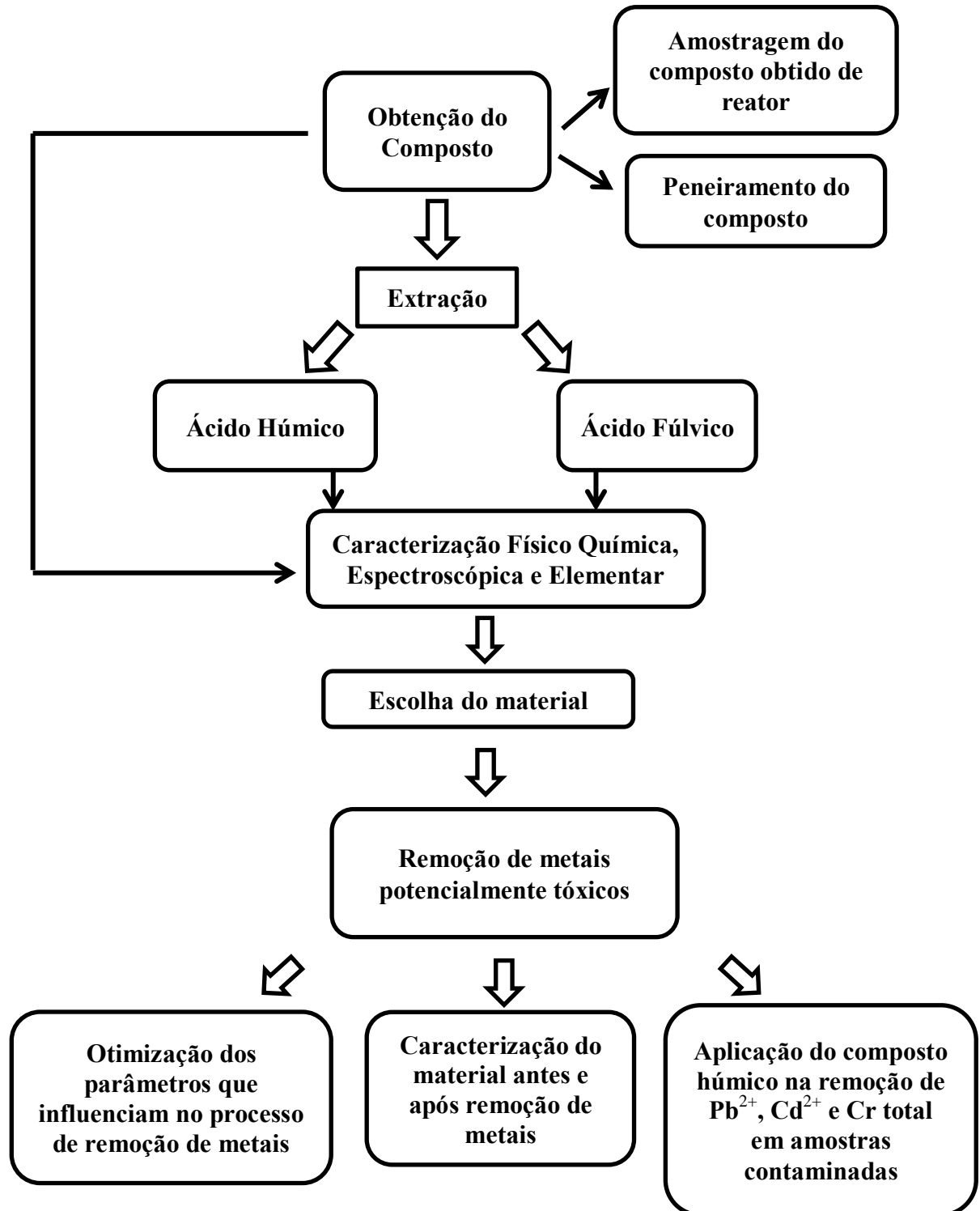
A caracterização do CH e suas frações é uma etapa fundamental a ser realizada, pois fornece informações importantes a respeito da integridade dos mesmos. A partir dessas informações, é possível aplicar o composto e suas frações como condicionadores de solos, fertilizantes orgânicos ou adsorvente de contaminantes metálicos ou orgânicos.

Neste contexto, a busca de materiais alternativos que apresentem baixo custo, abundância relativa, são de grande relevância nas pesquisas. A principal característica do material produzido deve ser sua aplicabilidade. Sendo assim, o composto húmico produzido do tratamento de tabaco de cigarro contrabandeado e lodo de estação de tratamento de esgoto industrial em reator foi utilizado como um pretenso adsorvente de metais  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total em águas naturais, apresentando um grande interesse ambiental.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para uma melhor compreensão das etapas executadas no projeto, seguiu-se o fluxograma metodológico demonstrado na Figura 6.

**Figura 6.** Fluxograma metodológico empregado na execução do projeto.

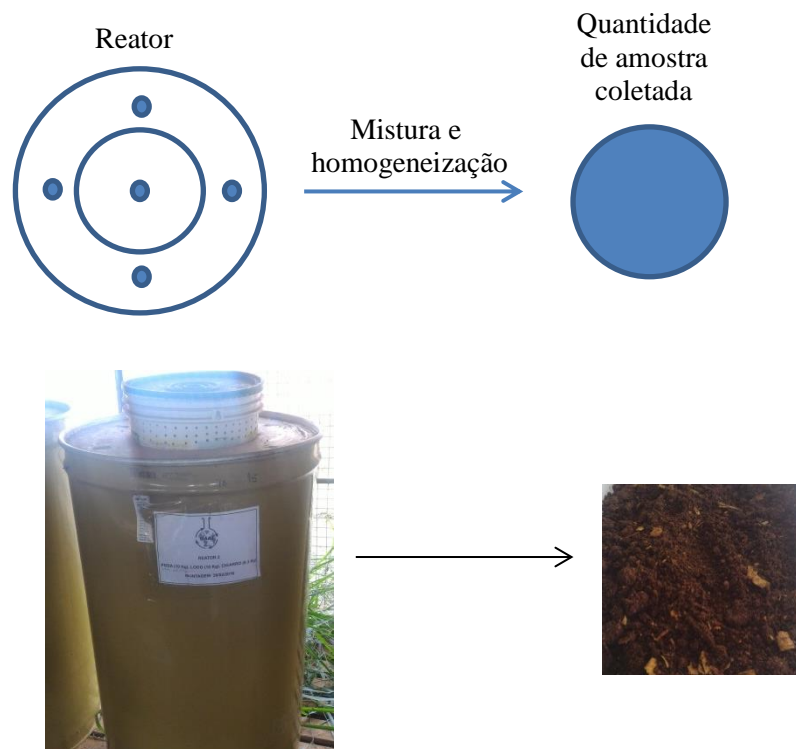


#### 4.1. SELEÇÃO DO MATERIAL

O composto utilizado nesta pesquisa foi obtido através do tratamento por compostagem em reator dos materiais: serragem (24,0 kg), LEI (indústria de alimentos) (10,0 kg) e TCC (8,0 kg) (CAMPOS; RESSETI; ZITTEL, 2014; ZITTEL et al., 2018b).

Afim de garantir uma representatividade na amostragem, efetuou-se a coleta da amostra em cinco pontos, sendo um central e quatro laterais a 15 cm da borda do reator de acordo com o método USEPA/302-R3 (USEPA, 2016). Após coleta, o material foi misturado e homogeneizado como mostram as Figuras 7A e 7B.

**Figura 7.** A) Vista superior de um esquema representativo do reator identificando os pontos de coleta (pontos em azul); B) Reator utilizado na compostagem e material coletado para análise.



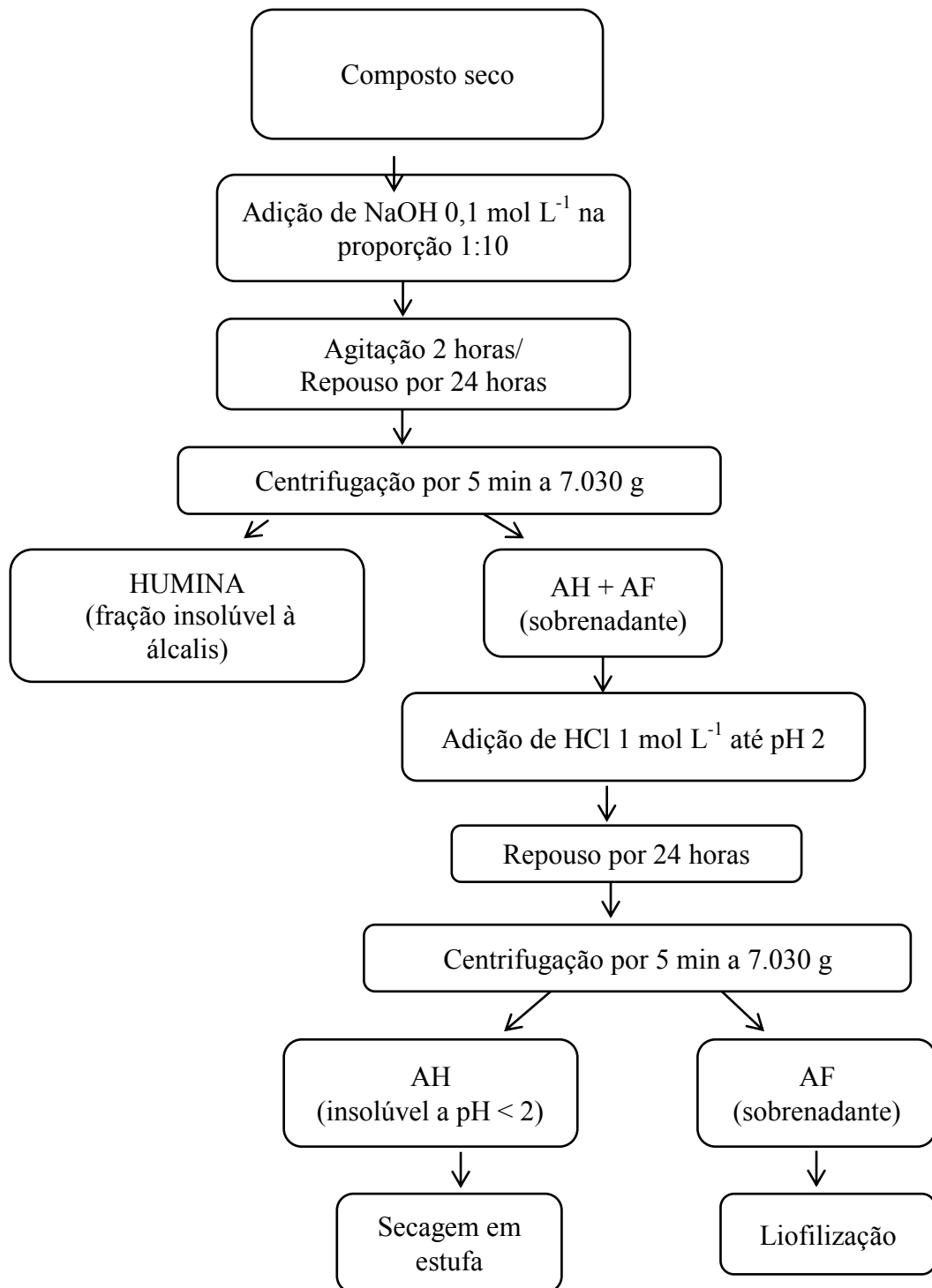
Após amostragem e separação, o composto foi inicialmente peneirado para retirada de materiais grosseiros (malha de 2mm), em seguida o material foi seco em estufa à 40°C, moído com almofariz e pistilo e finalmente, armazenado em um dessecador.

#### 4.2 EXTRAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS (AH) E FÚLVICOS (AF)

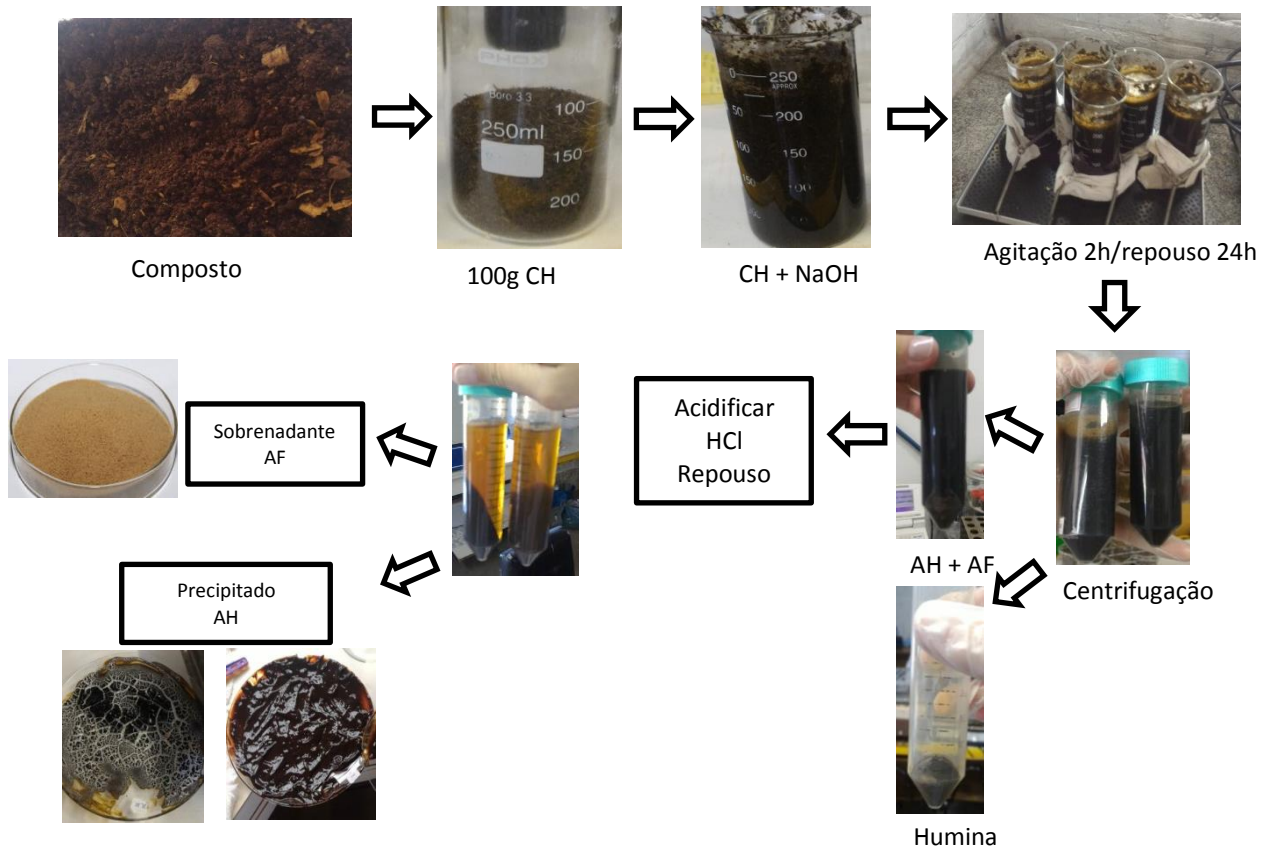
A extração de AH e AF foi realizada baseando-se na metodologia sugerida pela Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas (IHSS, 2016), Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (Brasil, 2014) e por Canellas & Santos (2005).

Pesou-se 100 g do composto seco, a ele foi acrescentado uma solução de NaOH ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) na proporção 1:10 (m/v), seguida de agitação por 2 horas e em seguida repouso por 24 horas. Posteriormente foi realizada a centrifugação por 5 minutos a  $7.030 \text{ g}$  ( $7000 \text{ rpm}$ ) (Himac CR21GII / Hitachi), sendo descartado o precipitado (fração insolúvel à álcalis), denominado humina. O sobrenadante (frações de AH e AF), foi acidificado com solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ,  $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) até pH 2, permanecendo em repouso por 24 horas e posterior centrifugação por 5 minutos a  $7.030 \text{ g}$  para separação entre AH e AF. O precipitado, constituído pela fração de ácido húmico (AH) é insolúvel em pH 2, e a fração solúvel corresponde ao AF. A fração de AH foi seca em estufa até remoção da umidade presente e a de AF foi liofilizada (IHSS, 2016). A Figura 8A representa um fluxograma do procedimento de extração e obtenção das frações AH e AF, e a Figura 8B mostra as fotos das etapas da extração.

**Figura 8.** A) Fluxograma do procedimento de extração de AH e AF a partir do composto B) fotos das etapas de extração.







### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO, AH E AF

#### 4.3.1 Métodos Físico-Químicos

##### 4.3.1.1 pH

Para a determinação do pH do composto, AH e AF seguiu-se a metodologia proposta pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (Brasil, 2014). Foi utilizado 0,5 g de amostra seca e adicionado 5 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$ ,  $0,01 \text{ mol L}^{-1}$  (proporção 1:10 m/v). O pH no cloreto de cálcio determina a concentração dos íons hidrogênio na solução e aqueles aderidos à superfície dos colóides. Em seguida a mistura foi agitada por 30 minutos e filtrada em papel com porosidade média. A leitura de pH foi realizada em triplicata utilizando pHmetro de bancada com eletrodo combinado de vidro da marca Quimis®.

##### 4.3.1.2 Condutividade Elétrica (CE)

Para a determinação de CE do composto, AH e AF seguiu-se a metodologia proposta pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (Brasil, 2014), em que a solução para a leitura foi preparada na proporção 1:10 m/v, foram utilizadas 0,5 g de amostra seca e adicionou-se 5 mL de água destilada. O sistema foi mantido em agitação por 20

minutos, seguido de filtração com papel de porosidade média para obtenção de um filtrado isento de partículas em suspensão. A leitura de CE foi realizada em triplicata utilizando condutivímetro portátil (AK51-V2 com faixa de medição 0,01 a 19,99 mS cm<sup>-1</sup>).

#### 4.3.1.3 Capacidade de Troca Catiônica (CTC)

A determinação da Capacidade de Troca Catiônica (CTC) do composto, AH e AF foi fundamentada pela normativa do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA (Brasil, 2014), em que há ocupação dos sítios de troca do material com íons hidrogênio, provenientes de uma solução diluída de ácido clorídrico, eliminação do excesso de ácido, deslocamento dos íons hidrogênio adsorvidos com solução de acetato de cálcio e titulação do ácido acético formado. O cálculo da CTC foi expresso de acordo com a Equação 8:

$$CTC_{(\text{mmol kg}^{-1})} = \frac{1000 * M * (Va - Vb)}{G} \quad (8)$$

Em que:

Va = volume da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação da amostra, em mL.

Vb = volume médio da solução de NaOH 0,1 mol L<sup>-1</sup> gasto na titulação das provas em branco, em mL.

G = massa da amostra, em gramas.

M = concentração da solução de NaOH padronizada, em mol L<sup>-1</sup>.

#### 4.3.1.4 Carbono Orgânico Dissolvido (COD)

A determinação de carbono orgânico dissolvido foi realizada em um Analisador de Carbono TOC–L da Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG) (Fonseca et al, 2006). As amostras foram preparadas por diluição do extrato húmico total (EHT = AH + AF) e da fração solúvel AF (Vieira & Silva, 2009). Este equipamento mede a quantidade de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI) da amostra. O COD resulta da subtração de CT e CI. A determinação de CT é obtida através da oxidação catalítica da amostra num tubo de combustão contendo platina, à medida que o CI é determinado pela reação da amostra com o ácido fosfórico, no qual todo o carbono inorgânico é convertido em CO<sub>2</sub>. A concentração de CT e CI foi obtida por interpolação empregando curvas analíticas (área do pico x concentração) feitas previamente por injeção de padrões (Fonseca et al, 2006).

**Tabela 1-** Equações das curvas analíticas para determinação de CT e CI e os coeficientes obtidos.

	Equação da Curva analítica	r	R <sup>2</sup> (%)
<b>CT</b>	$y = 3,7813*x + 0,4011$	0,9996	0,9998
<b>CI</b>	$y = 4,4389*x - 0,72909$	0,9996	0,9997

r = coeficiente de correlação; R<sup>2</sup> = coeficiente de determinação.

As amostras foram preparadas por diluição do extrato húmico total (EHT = AH + AF) e da fração solúvel AF (Vieira & Silva, 2009; RIGOBELLO et al., 2017).

#### 4.3.2 Métodos Espectroscópicos

##### 4.3.2.1 Espectroscopia molecular na região do ultravioleta/visível (UV-Vis)

A análise de absorção na região do UV-Vis foi realizada no aparelho *Varian Cary 50 BIO* do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). 1,0 mg das amostras foram dissolvidas em 50 mL de solução de bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) 0,05 mol L<sup>-1</sup>, com pH da solução final entre 8,2 e 8,4. Determinou-se a relação E4/E6 (razão entre as absorbâncias em 465nm e 665 nm) que é empregado como um indicador do grau de condensação e constituintes aromáticos das SHs (ALBRECHT et al., 2011).

##### 4.3.2.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de FTIR do composto e frações foram realizadas em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu*, modelo IR PRESTIGE 21, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As pastilhas foram preparadas pesando-se 1,0 mg de amostra, com 100,0 mg de KBr (Brometo de potássio). Os espectros foram obtidos no modo transmitância na faixa de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> (Fialho et al, 2010).

##### 4.3.2.3 Fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence)

As análises de WDXRF foram realizadas no Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa, utilizando um espectrômetro Modelo Rigaku ZSX Primus II. As amostras foram preparadas pesando-se 0,5 g de amostra, previamente homogeneizadas com almofariz e pistilo, seguida de

pastilhamento por prensagem durante 1 minuto para obtenção de uma superfície compacta e uniforme (MUKHOPADHYAY, 2003).

#### 4.3.3 Método Elementar

##### 4.3.3.1 Analisador elementar C, H, N

A análise química elementar de Carbono (C) e nitrogênio (N) foi realizada utilizando-se Analisador Elementar TruSpec CN LECO® 2006, St. Joseph, EUA, pertencente à Universidade Estadual de Ponta Grossa. 100 mg de amostra foram pesadas e colocadas em cápsulas de estanho (com ausência de carbono), sendo posteriormente submetidas a combustão seca em alta temperatura (Rosa et al, 2008).

#### 4.4 ESTUDO DE REMOÇÃO UTILIZANDO COMPOSTO HÚMICO COMO ADSORVENTE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

##### 4.4.1 Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção

Realizou-se os estudos de adsorção de forma univariada, ou seja, avaliou-se cada espécie metálica isoladamente e a otimização dos parâmetros foi analisada para cada metal de forma separada. Para estudos de adsorção, o composto húmico e 15 ml de solução da espécie metálica ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou Cr total) foram misturados em tubos de ensaio de polietileno de 50 ml e agitados a uma velocidade de 180 rpm usando uma mesa de agitação (Cientec®) à temperatura ambiente ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ). Uma solução estoque foi preparada usando solução padrão de cada metal na concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ . Os experimentos foram realizados em batelada (CHEN; DOU; XU, 2017)

Diversos parâmetros experimentais que podem afetar a eficiência foram estudados, incluindo o pH inicial da solução entre 2,0 a 11,0, a concentração de adsorvente de 1,0 a 10,0  $\text{g L}^{-1}$ , concentração inicial de metal de 0 à 50,0  $\text{mg L}^{-1}$  e tempo de contato 0 à 24 h (CHEN; DOU; XU, 2017; SEREMETA et al., 2019).

A quantidade de metal na solução antes e após a adsorção foi analisada por um espectrômetro de absorção atômica com chama (Varian modelo AA 240FS) com sistema automático de introdução de amostra e lâmpadas de cátodo oco ( $\text{Pb}$ ,  $\lambda = 217,0 \text{ nm}$ ;  $\text{Cd}$ ,  $\lambda = 228,8 \text{ nm}$  e  $\text{Cr}$   $\lambda = 357,9 \text{ nm}$ ) com atomização causada pela mistura da chama de ar-acetileno (TECHNOLOGIES, 2017). A espectrometria de absorção atômica (AA) é comumente usada para determinar a concentração de metais em soluções. Esta técnica mede a concentração total

de metal na solução sem distinguir a especiação ou o estado de oxidação do metal (MCLEAN; BLEDSOE, 1992).

A eficiência de remoção de cada metal foi calculada a partir da equação 9 abaixo:

$$\% \text{ remoção} = \frac{C_o - C_e}{C_o} * 100 \quad (9)$$

A capacidade de adsorção de metal foi calculada a partir da equação 1:

$$q_e = \frac{C_o - C_e}{m} V \quad (1)$$

em que:  $q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ) é a capacidade de adsorção no equilíbrio;  $C_o$  e  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) são as concentrações iniciais e de equilíbrio do metal em solução;  $V$  (L) é o volume da solução aquosa contendo o metal e  $m$  (g) é massa do adsorvente. Os experimentos foram realizados em triplicata e os valores médios foram considerados (CHEN; DOU; XU, 2017; SMOLYAKOV; SAGIDULLIN; CHIKUNOV, 2017; YANG et al., 2016).

#### 4.4.1.1 Estudo de equilíbrio - Modelos de isotermas de adsorção

Aplicou-se os modelos de isotermas de adsorção de equilíbrio usando Langmuir (Eq.2), Freundlich (Eq.3) e Sips (também denominado Langmuir-Freundlich) (Eq.4) para analisar os dados experimentais.

$$q_e = \frac{Q_{max} * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \quad (2)$$

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (3)$$

$$q_e = \frac{Q_{max} * K_s * C_e^{\beta_s}}{1 + K_s * C_e^{\beta_s}} \quad (4)$$

em que:  $C_e$  é a concentração no equilíbrio ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $Q_{max}$  é capacidade de saturação monocamada de Langmuir ( $\text{mg g}^{-1}$ ) e  $K_L$  é a constante de sorção de Langmuir ( $\text{L/g}$ ) relacionada à energia livre de sorção;  $K_F$  é uma constante da capacidade de sorção de Freundlich ( $\text{L/mg}$ ) e  $1/n$  é um parâmetro empírico da intensidade de sorção, também indica a distribuição relativa de energia e a heterogeneidade dos sítios de sorção na superfície do sorvente;  $K_s$  é uma constante isotérmica do modelo de Sips ( $\text{L/g}$ ),  $\beta_s$  é um expoente isotérmico de Sips (AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; CHEN, 2015; FOO; HAMEED, 2010).

#### 4.4.1.2 Estudo da cinética de adsorção

Os modelos cinéticos mais amplamente empregados são os de pseudo primeira ordem ou denominada equação de Lagergren (Eq. 5), pseudo segunda ordem (Eq. 6) e Elovich (Eq. 7) (NASCIMENTO et al., 2014).

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (5)$$

$$q_t = \left( \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e^2 t} \right) \quad (6)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t + 1) \quad (7)$$

em que:  $q_e$  e  $q_t$  representam as quantidades de metais adsorvidos por grama de adsorvente no equilíbrio ou capacidade de adsorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $k_1$ : constante da taxa de adsorção de pseudoprimera ordem ( $\text{min}^{-1}$ )  $t$  é o tempo de contato (min),  $k_2$ : constante da taxa de adsorção de pseudossegunda ordem ( $\text{g/mg/min}$ ),  $\alpha$  é a taxa de adsorção inicial ( $\text{mg/g/min}$ ) e  $\beta$  é a constante de dessorção ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

#### 4.4.1.3 Curvas Analíticas, Limites de detecção (LOD) e Limites de quantificação (LOQ) para determinação dos metais $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e Cr total nos estudos de adsorção

Inicialmente foram realizadas 10 medidas do controle analítico (branco, sem o analito de interesse) por espectrometria de absorção atômica por chama (do inglês FAAS). O branco foi preparado com água ultrapura do tipo Milli-Q e composto húmico, e o pH foi ajustado com HCl ( $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) para 3,0 (Cr total) e 5,0 ( $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ ).

O valor de LOD foi calculado baseado na razão entre a estimativa de desvio padrão das 10 medidas do branco e a inclinação da curva analítica, multiplicado por um fator de 3 (ARAÚJO, 2009; ICH, 1996). O LOQ foi calculado baseado na razão entre o desvio padrão de 10 medidas do branco e a inclinação da curva analítica, multiplicado por um fator de 10 (ARAÚJO, 2009; ICH, 1996). A Tabela 2 apresenta as curvas analíticas, os limites de detecção e quantificação obtidos por FAAS dos metais  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total.

**Tabela 2.** Curvas analíticas, limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) obtidos por FAAS dos metais  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total.

<b>Metal</b>	<b>Curva analítica</b>	<b>r</b>	<b>LOD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LOQ (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	Abs = 0,00904*C + 0,00217	0,9997	0,166	0,554
<b>Cd<sup>2+</sup></b>	Abs = 0,10726*C + 0,00759	0,9990	0,0101	0,0335
<b>Cr total</b>	Abs = 0,02316*C + 0,00356	0,9987	0,0201	0,0669

r – coeficiente de correlação

#### 4.4.2 Caracterização do material antes e após remoção dos metais

Para caracterizar o material adsorvente antes e após processo de remoção, com relação à microestrutura, composição, grupamentos químicos, volume e distribuição de poros, possíveis mecanismos de adsorção algumas técnicas foram aplicadas.

##### 4.4.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura por emissão de campo (FEG) acoplada a micro análise de Raio X por Energia Dispersiva (EDX)

As análises de FEG-EDX do material antes e após remoção foram realizadas em um microscópio da marca *Microscope Tescan*, modelo Mira 3, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As amostras na forma de pó foram depositadas sobre uma fita de carbono colada ao Stub. Realizou-se um recobrimento metálico com ouro, para tornar a amostra eletricamente condutora e permitir a obtenção de imagens. Em seguida o Stub com a amostra recoberta foi colocado ao porta-amostra para coleta das imagens e composição (JEON, 2018; LIU et al., 2018)

##### 4.4.2.2 Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho (FTIR)

As análises de infravermelho (FTIR) do material antes e após remoção foram realizadas em um espectrofotômetro da marca *Shimadzu*, modelo IR PRESTIGE 21, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. As pastilhas foram preparadas pesando-se 1,0 mg de amostra, sendo misturado com 100,0 mg de KBr (Brometo de potássio). Os espectros foram obtidos no modo transmitância na faixa de 400 cm<sup>-1</sup> a 4000 cm<sup>-1</sup>, com 64 varreduras e resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> (MUKHOPADHYAY, 2003; Fialho et al, 2010; LIU et al., 2018).

#### 4.4.2.3 Analisador de área superficial, porosidade da BET

A área superficial, a distribuição e volume de poros do adsorvente CH, e do adsorvente CH na presença dos metais ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e Cr total) foi determinado usando um Analisador de área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) modelo *Quantachrome Instruments* da marca Novatouch T, pertencente ao Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa. O adsorvente foi pré-condicionado por secagem em estufa por 6h a  $50^\circ\text{C}$ . Posteriormente 1,0 g foi pesado, adicionado ao tubo de amostra BET e condicionada (desgaseificada) por 12 horas a  $60^\circ\text{C}$  sob fluxo de nitrogênio, a fim de eliminar a umidade e outros gases presentes no adsorvente. A amostra (dentro) do tubo BET foi exposta a sucessivas pressões de doses de nitrogênio a 77 K, para obter as isotermas de adsorção, volume de poros e análise superficial (ASUQUO; MARTIN, 2016; LIMA et al., 2018).

#### 4.4.2.4 Teste de lixiviação

A lixiviação permite a determinação e avaliação da estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo verificar o grau de imobilização dos contaminantes. Este ensaio foi conduzido segunda norma NBR 10005:2004 com algumas adaptações (ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2004). Após otimizar as melhores condições de remoção para cada metal, realizou-se um experimento em sextuplicata na condição estabelecida, para posteriormente proceder com o teste de lixiviação. Após procedimento de remoção, separou-se o adsorvente da solução e secou-se em estufa. Pesou-se aproximadamente 0,5 g do adsorvente seco e adicionou-se 10 mL de água do tipo Mili-Q. O sistema contendo o adsorvente e a água foi mantido sob agitação por 24 horas à temperatura ambiente. Após este período, filtrou-se a amostra. O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado e foi quantificado em FAAS para determinação da taxa de lixiviação para  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total. A NBR 10004:2004 estabelece o limite máximo de concentração dos metais no extrato obtido no ensaio de lixiviação. Para Pb o limite máximo no lixiviado é  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , Cd  $0,5 \text{ mg L}^{-1}$  e Cr  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

#### 4.4.3 Remoção de $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e Cr total utilizando a fração AH

Após otimizar todos os parâmetros de adsorção utilizando o CH, realizou-se um estudo exploratório aplicando a fração AH como adsorvente de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total isoladamente. Este estudo foi realizado para comparar a capacidade adsorvente dos materiais



estudados nessa tese, visto que apresentaram características distintas. A fração denominada AF não foi utilizada por ser solúvel em toda faixa de pH.

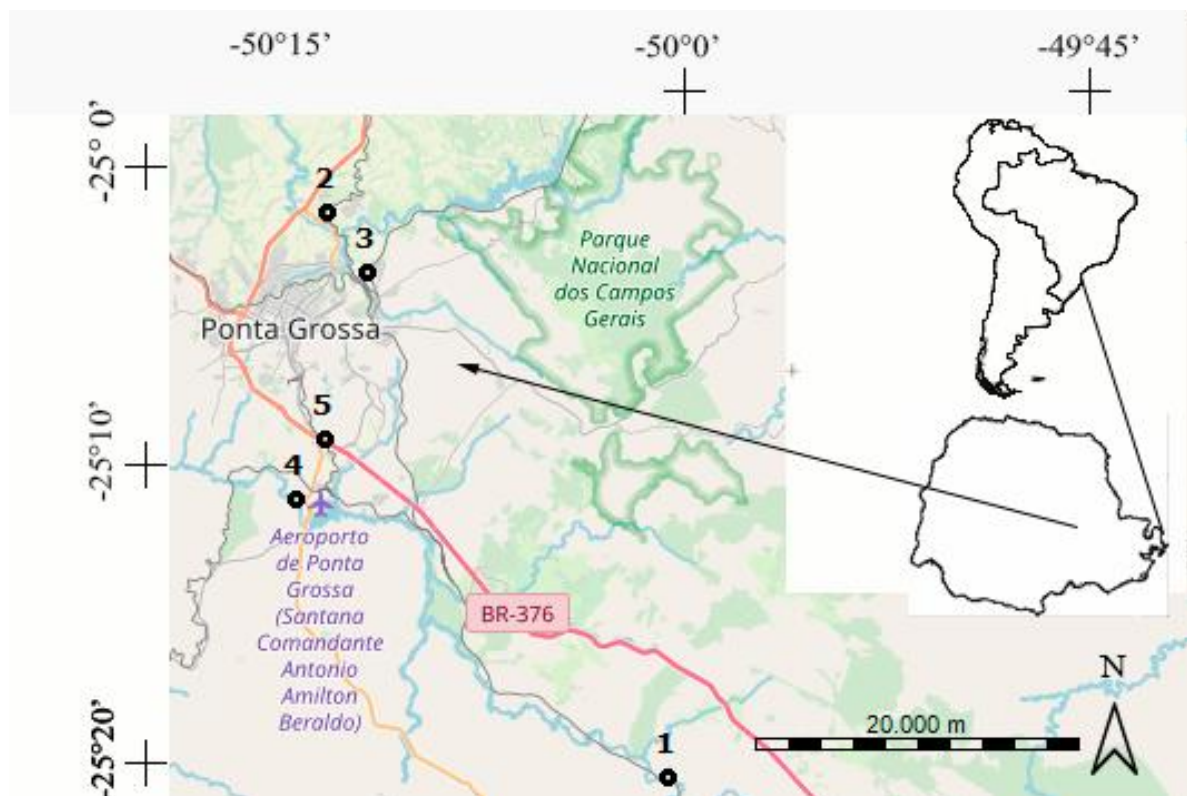
#### 4.4.4 Avaliação da remoção considerando a interação entre os metais ( $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e Cr total)

Realizou-se a investigação da capacidade de remoção simultânea dos metais  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e Cr total utilizando o composto em estudo. Para isso, adicionou-se  $3\text{g L}^{-1}$  do composto húmico com a solução contendo os três metais  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total em diferentes concentrações em 3 níveis de pH: 3,0; 5,0 e 7,0. A porcentagem de remoção foi calculada de acordo com a equação 9 (ANASTOPOULOS; KYZAS, 2015; HE et al., 2017).

#### 4.4.5 Aplicação do composto húmico como adsorvente de metais em amostras ambientais

Após realizar a otimização dos parâmetros de adsorção e avaliar a interação entre os íons, aplicou-se o composto húmico em amostras de água de rios localizados na região de Ponta Grossa, cujos pontos estão representados no mapa apresentado na Figura 9. A escolha dos locais de coleta foram de maneira aleatória devido à facilidade de acesso aos mesmos.

**Figura 9.** Mapa dos pontos de coleta das amostras de água localizados na Região de Ponta Grossa



O ponto 1 ( $25^{\circ}21'19.9''\text{S}$   $49^{\circ}55'19.2''\text{W}$ ), é um reservatório situado totalmente em zona rural, é cercada por áreas de agricultura, áreas de campo natural e vegetação nativa. Com

relação às fontes potenciais de poluição há a presença de uma empresa especializada na fabricação e comercialização de embalagens de papelão, fatores antrópicos como esgoto sanitário e lixo das propriedades vizinhas que possuem produção agrícola e pecuária, fins turísticos e de lazer, além de presença de ferrovia de domínio da empresa RUMO. O ponto 2 (25°02'19.6"S 50°07'58.1"W), encontra-se em uma região mais isolada da cidade. O ponto 3 (25°04'22.9"S 50°06'33.4"W) encontra-se em uma região urbana da cidade, caracterizada por atividades antrópicas, tais como esgoto sanitário e lixo. No local da coleta, o rio passa próximo à estação férrea, e ao antigo abatedouro municipal. O Ponto 4 (25°11'59.9"S 50°09'04.6"W), é o segundo maior rio em extensão no estado do Paraná. A coleta foi realizada em uma região mais isolada, onde rodovias, indústrias e esgoto sanitário são as principais fontes poluidoras. Além disso, o rio é usado para lazer pela população e é um local muito procurado para pesca. O ponto 5 (25°09'04.6"S 50°08'44.2"W), refere-se a um lago, localizada em um patrimônio de recreação, amplamente utilizado para pesca e lazer. Está localizado próximo a rodovia e restaurantes.

As amostras foram coletadas na superfície à aproximadamente 10,0 cm no mês de Janeiro. Os frascos utilizados na coleta foram previamente descontaminados com solução de ácido nítrico (5,0%, v/v), lavados com água ultrapura e secos à temperatura ambiente. Antes da coleta, os frascos foram primeiramente ambientados com a água superficial. Após coleta, os frascos contendo as amostras foram acondicionados em caixas de isopor e mantidos sob refrigeração até realização dos estudos. Todas as amostras foram filtradas antes da caracterização físico-química.

A caracterização dos parâmetros físico-químicos dos ambientes avaliados foram verificados de acordo com os Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (BAIRD; EATON; RICE, 2017), apresentado na Tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros físico-químicos necessários para avaliar a qualidade das amostras de água avaliadas.

Parâmetros	Método
<i>pH</i>	Eletrométrica 4500H <sup>+</sup> B
<i>CE (mS cm<sup>-1</sup>)</i>	Condutímetro 2510
<i>Nitrogênio Amoniacal – NA (mg L<sup>-1</sup>)</i>	Espectrofotometria (Alphakit <sup>®</sup> ) <sup>A</sup>
<i>Nitrato – (mg L<sup>-1</sup>)</i>	Espectrofotometria 4500-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – C
<i>Nitrito – (mg L<sup>-1</sup>)</i>	Espectrofotometria 4500-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> – B.
<i>Nitrogênio Total – NT (mg L<sup>-1</sup>)</i>	Espectrofotometria (Spectroquant <sup>®</sup> ) <sup>A</sup>
<i>Fósforo Total – FT (mg L<sup>-1</sup>)</i>	Espectrofotometria 4500-P E
<i>Carbono Orgânico Dissolvido - COD (mg L<sup>-1</sup>)</i>	TOC-L (Shimadzu <sup>®</sup> )
<i>Metais</i>	Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS - Varian, AA 240 Z)

A: kit

Para a determinação do *pH*, utilizou-se pHmetro de bancada com eletrodo combinado de vidro da marca Quimis<sup>®</sup>. A *CE* foi realizada utilizando condutímetro portátil (AK51-V2 com faixa de medição 0,01 a 19,99 mS cm<sup>-1</sup>). As determinações de *COD* foram realizadas em um Analisador de Carbono TOC-L da Shimadzu com catalisador de sensibilidade normal do Complexo de Laboratórios Multiusuários (C-Labmu) da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG). O *nitrogênio total* representa o somatório das concentrações de nitrato, nitrito, amônio e nitrogênio orgânico. O método necessita de uma etapa de digestão para converter todas as formas de nitrogênio em nitrato. Esse procedimento é feito em bloco digestor à 120°C por 1h. Após o resfriamento da amostra, a mesma é misturada à reagentes do spectro kit que causam uma coloração alaranjada à amostra. A intensidade da cor é determinada por um espectrofotômetro UV-Vis e a concentração é então exibida em mg/L de nitrogênio total. O *nitrogênio amoniacal* foi realizado pelo método do fenolato. Em cada tudo adicionou-se 5,0 mL da amostra, 0,2 mL de solução de fenol, 0,2 ml de solução de nitroprussiato de sódio e 0,5 ml de solução oxidante solução e deixou-se desenvolver uma coloração verde claro a azul escuro por pelo menos 1h. A medida foi determinada por um espectrofotômetro UV-Vis na absorbância a 640 nm. Para determinar *nitrito*, adicionou-se para tubo de vidro com tampa de rosca 4,5 ml da amostra, 0,1 ml da solução de sulfanilamida, em seguida agitou-se para homogeneizar e deixou-se em repouso por 2 a 8 minutos para que a reação de diazotização se complete. Em seguida, adicionou-se 0,1 ml da solução de Bicloridrato de n-(1-naftil) - Etileno-diamina e agitou-se imediatamente. As amostras

apresentaram coloração rosada. A leitura foi realizada em espectrofotômetro, no comprimento de onda de 543 nm. O *nitrato* foi realizado pelo método da segunda derivada obtido por Espectrofotômetro UV-Vis, em que as amostras foram adicionadas a cubeta e realizado um scan de 250 a 200 nm. A segunda derivada foi calculada na absorbância máxima encontrada para a amostra. Para a quantificação do *fósforo total*, realizou-se o método do ácido ascórbico, em que primeiramente submeteu-se a amostra à autoclave sob 1 bar de pressão, posteriormente adicionou-se em um tubo, 5,0 mL da amostra (já resfriada), 1 gota de indicador de fenolftaleína e 1,25 ml do reagente combinado (solução tartarato de potássio antimoniacoal + solução de molibdato de amônio + solução de ácido ascórbico 0,1 mol/L). e misturou bem. A coloração da solução resultante foi de incolor a azul claro. A absorbância de cada amostra foi medida a 880 nm.

Avaliou-se a concentração de metais dos ambientes estudados, para isso, as determinações foram conduzidas em um espectrômetro de absorção atômica (Varian<sup>®</sup>, AA 240Z), com atomização eletrotérmica em forno de grafite (modelo GTA 120), e correção de fundo baseada na auto-absorção por efeito Zeeman e amostrador com diluição automática das amostras (modelo PSD 120). Utilizou-se lâmpadas de catodo-oco multielementares e argônio como gás inerte de arraste em um fluxo de 0,3 L/min. As curvas analíticas foram obtidas a partir do preparo de soluções padrão utilizando água ultrapura (Osmose Reversa Gehaka<sup>®</sup>) e as soluções estoque de 1000 mg L<sup>-1</sup> Chemis High Purity<sup>®</sup>, dos metais ferro (Fe), cobre (Cu), manganês (Mn), alumínio (Al), cobalto (Co), zinco (Zn), níquel (Ni), cádmio (Cd), cromo (Cr) e chumbo (Pb) como mostra a Tabela 4 (USEPA, 1992).

**Tabela 4-** Equações das curvas analíticas para determinação de metais das águas coletadas e coeficientes de correlação obtidos por GF AAS.

<b>Metal</b>	<b>Equação da curva analítica</b>	<b>r</b>
<i>Fe</i>	Abs = 0,00144* C + 0,01889	0,9981
<i>Cu</i>	Abs = 0,00466* C + 0,00817	0,9995
<i>Mn</i>	Abs = 0,00488* C + 0,00471	0,9999
<i>Al</i>	Abs = 0,00089* C + 0,01533	0,9992
<i>Co</i>	Abs = 0,00910* C + 0,01641	0,9975
<i>Zn</i>	Abs = 0,59349* C + 0,20007	0,9940
<i>Ni</i>	Abs = 0,00679* C + 0,02698	0,9976
<i>Cd</i>	Abs = 0,07037* C + 0,01245	0,9976
<i>Cr</i>	Abs = 0,01839* C + 0,00299	0,9984
<i>Pb</i>	Abs = 0,00352* C – 0,00045	0,9930

r– coeficiente de correlação

Para os estudos de adsorção em matrizes ambientais, realizou-se uma fortificação das amostras com 1 mg dos sais: Nitrato de Chumbo II P.A ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  – Dinâmica); Sulfato de Cádmio P.A. ( $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$  - Dinâmica); e Cloreto de Cromo III Hexahidratado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – Vetec) afim de garantir a presença e quantificação dos mesmos por FAAS nas amostras de água coletadas. A concentração de metais do sobrenadante foi medida na solução antes e após processo de remoção usando um FAAS.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SELEÇÃO, EXTRAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

O composto utilizado nesta pesquisa foi obtido da compostagem em reator de tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) e lodo de esgoto industrial (LEI) (ZITTEL et al., 2018b, 2018a). Inicialmente foi necessário realizar um estudo exploratório a respeito das características do material a ser utilizado nesse trabalho. Sendo assim, a primeira etapa consistiu em peneirar, secar e moer o composto, em seguida realizou-se um procedimento de extração do mesmo para obter as frações AH e AF. Desta maneira, 3 materiais foram obtidos (o composto, o AH e o AF) e caracterizados por diversos métodos.

A Tabela 5 apresenta os resultados dos parâmetros físico-químicos e elementares do composto, AH e AF avaliados.

**Tabela 5.** Resultados dos parâmetros físico-químicos (pH, CE e CTC) e elementares (C, N e razão C/N) do composto, AH e AF utilizados nesta pesquisa.

	Sistemas	Parâmetros Físico-químicos			Parâmetros Elementares		
		pH	CE (mS cm <sup>-1</sup> )	CTC (mmol kg <sup>-1</sup> )	C %	N %	C/N
<b>Composto</b>	Reator	8,09 ± 0,03	1,81 ± 0,06	605,74 ± 26,68	32,35 ± 0,07	2,09 ± 0,30	16
	literatura	6,00 – 9,00	< 4,0	----	----	----	< 20
<b>AH</b>	Reator	2,43 ± 0,01	4,33 ± 0,18	574,55 ± 9,58	40,90 ± 0,42	3,05 ± 0,36	14
	literatura	-----	-----	----	37,2 – 75,8	0,50–10,54	-----
<b>AF</b>	Reator	1,85 ± 0,01	29,86 ± 0,30	111,32 ± 23,40	11,60 ± 0,00	1,34 ± 0,15	9
	literatura	-----	-----	-----	35,1 – 75,70	0,45 – 8,16	-----

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; CE: condutividade elétrica; CTC: capacidade de troca catiônica; C/N: razão Carbono:Nitrogênio. Literatura: Adaptado de Rice & MaCarthy. Org. Geochem., 17:635-648, 1991 In: Canellas e Santos, 2005

Verifica-se na Tabela 5 que o valor de pH para composto foi de 8,09. O MAPA (2014) e o Programa de ação de resíduos e recursos (WRAP 2014), estabeleceram que o pH para composto estável deve ser no mínimo 6,0 e tem como limite superior 9,0, sendo assim o valor encontrado para composto está concordante com as normativas. A estabilidade de um composto está relacionada à taxa de decomposição da matéria orgânica por ação de bactérias e fungos, resultando na redução de microrganismos patogênicos. A maturidade está associada ao grau de humificação mediante mudanças na estrutura química, ou seja, formação de substâncias cada vez mais complexas. Para que um composto seja aplicado com segurança tanto como fertilizante quanto como adsorvente, é fundamental que o mesmo apresente parâmetros de estabilidade e maturidade (BERNAL; ALBURQUERQUE; MORAL, 2009; CAMPOS; RESSETI; ZITTEL, 2014).

Zhang e Sun (2016) estudaram a compostagem de poda de jardim e cepilho em reatores e obtiveram uma faixa de pH entre 7,0 e 9,5 para o composto final, e mencionaram que esses valores são considerados favoráveis para a atividade de diferentes grupos microbianos, responsáveis pela decomposição dos substratos, e afirmaram que os compostos finais com pH de 7,5 e 8,5 pode contribuir para as reações biológicas e químicas no solo.

Zittel et al., (2018b) também estudaram a compostagem de tabaco de cigarro contrabandeado e lodo de esgoto em reatores, e obteve valores de pH no composto final de  $8,34 \pm 1,3$  para os três reatores, relatando estabilidade dos compostos estudados.

Nota-se que os valores alcançados tanto na presente pesquisa quanto o estabelecido nas Normativas e citados na literatura estão de acordo com as recomendações para composto estável.

Os valores de pH para as frações AH e AF foram ligeiramente inferiores ao obtido para composto, isso ocorre devido ao procedimento de extração que utiliza HCl para obtenção das frações. O pH para o AH foi 2,43 enquanto para o AF o pH foi 1,85. A literatura não traz informações a respeito do pH de AH e AF, mas sabe-se que para que haja formação das mesmas é necessário um  $\text{pH} \leq 2,0$ .

O valor condutividade elétrica (CE) reflete o grau de salinidade do composto orgânico e seu possível efeito de fitotoxicidade no crescimento de plantas, uma vez que quanto maior os valores de CE, maior a concentração de sais na amostra. Em relação aos resultados de CE observou-se para o composto valor de  $1,81 \text{ mS cm}^{-1}$ . Para que um composto seja considerado húmico e adequado para aplicação no solo a CE deve ser menor que 4,0 pois confirmam a degradação da matéria orgânica (ZHANG; SUN, 2016)

Amir et al., (2004) estudaram a compostagem de lodo de esgoto com palha em leiras por 180 dias, o composto final apresentou CE  $1,9 \text{ mS cm}^{-1}$ . O composto apresentou valores de CE concordantes com o estabelecido para aplicação segura em solos. A CE para as frações de AH e AF obtiveram valores de 4,33 e  $29,86 \text{ mS cm}^{-1}$ , respectivamente. O aumento da CE das frações deve-se ao fato da aplicação dos reagentes NaOH e HCl necessários para a extração dos mesmos. O AF apresenta a maior CE, pois o sobrenadante obtido na ultima etapa do procedimento experimental, apresenta sais como NaCl em solução que não são eliminados antes da liofilização e acarretam em maiores valores de CE.

A capacidade de troca catiônica é uma condição em que o composto orgânico, devido à presença de hidrogênios dissociáveis em grupamentos carboxílicos e fenólicos, libera cargas negativas, sendo capaz de adsorver outros cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{H}^+$  +  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ). Essa característica tem como finalidades, a liberação gradativa desses

minerais quando aplicados no solo e remoção de contaminantes pelo mecanismo de troca iônica. Vale ressaltar que o grau de dissociação é dependente do pH do meio. Quanto maior o pH (mais alcalino), maior o valor da CTC, isso ocorre devida à facilidade de desprotonação de grupamentos carboxílicos e fenólicos (KIEHL, 1985, BERNAL et al., 1998; SENESI et al., 2007; FILHO & SILVA, 2016).

Com relação à CTC obtida na presente pesquisa, o composto apresentou um maior valor ( $605,74 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), quando comparado às suas frações. Isso pode ter ocorrido devido ao maior valor de pH do composto visto que o processo de desprotonação de grupamentos carboxílicos (-COOH) e fenólicos, é favorecido em pH elevado. Os grupos funcionais ionizáveis tais como: carboxílicos (-COOH), fenólicos e alcoóis (-OH) e metoxílicos (-OCH<sub>3</sub>), são os responsáveis pela troca e interação com íons carregados positivamente (BERNAL; ALBURQUERQUE; MORAL, 2009; BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; ZHANG; SUN, 2016). Nas frações extraídas os valores de CTC encontrados foram menores, no AH o valor foi de  $574,55 \text{ mmol kg}^{-1}$ , isso pode ser ocorrido devido ao menor pH da fração, o que pode gerar a protonação desses grupos, diminuindo assim, os sítios ativos para a adsorção dos cátions e posterior troca iônica. Para o AF o valor foi ainda menor  $111,32 \text{ mmol kg}^{-1}$ , isso por ter ocorrido devido à protonação dos grupamentos químicos que foram ainda mais efetivos, e porque a fração AF é solúvel em água e podem ter ocorrido perdas de material durante o procedimento experimental que usa diversas lavagens durante a execução. Daí a importância de se analisar em conjunto as variações de CTC e pH (Dores-Silva et al., 2013).

Aguiar et al. (2013) realizaram o processo de vermicompostagem em reator de concreto utilizando como substratos esterco de gado, bagaço de cana-de-açúcar e bolo de girassol em diferentes proporções e obtiveram valores de CTC superiores à  $600 \text{ mmol kg}^{-1}$ . Dores-Silva et al. (2013), compararam os processos de compostagem e vermicompostagem, utilizando vários sistemas: palha de arroz + esterco bovino; bagaço de cana de açúcar + esterco bovino (em leiras) e resíduo vegetal + esterco bovino em (em reator) por um período de 90 dias. Os valores de CTC variaram de 279,9 a 344,8  $\text{mmol kg}^{-1}$  para compostos e 297,6 a 356,6  $\text{mmol kg}^{-1}$  para vermicompostos. A diferença da CTC encontrada entre os processos não apresentou diferença significativa.

Cotta et al., (2015) compararam as técnicas de compostagem e vermicompostagem utilizando resíduos vegetais, esterco bovino e serragem, por um período de 98 dias. Os valores de CTC variaram de 256,7 a 309,5  $\text{mmol kg}^{-1}$  utilizando resíduos sólidos vegetais; 294,1 a



333,7 mmol kg<sup>-1</sup> para resíduos vegetais+esterco; e 170,1 a 200,2 mmol kg<sup>-1</sup> para resíduos vegetais+serragem de madeira.

Os valores de CTC alcançados neste trabalho foram moderadamente mais elevados quando comparados aos trabalhos citados na literatura. Em relação ao limite máximo para esse parâmetro não há um padrão determinado, entretanto, o aumento de grupos funcionais ácidos com alto teor de oxigênio são um importante indicador de humificação para os CH (ANTILÉN et al., 2014). Kiehl (1985) considera materiais com alta CTC aqueles que apresentam valores acima de 100 mmol kg<sup>-1</sup>. O alto valor de CTC no composto sugere um aumento na capacidade de armazenamento de nutrientes (Ca, Mg, K, Fe) na estrutura húmica, e ambos apontam para a possibilidade de interagir com cátions e podem ser utilizados como adsorventes de metais (BALDOTTO; BALDOTTO, 2014; DORES-SILVA; LANDGRAF; REZENDE, 2013; Filho & Silva, 2016).

A análise elementar observada é aplicada para obtenção de dados quantitativos relacionados a presença dos elementos: carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), os quais correspondem a 100% da composição da matéria orgânica (MO) livres de cinzas. A razão C/N é um dos parâmetros mais empregados para avaliar o processo de degradação da MO, sendo utilizada como um indicador do grau de estabilização e da capacidade de degradação dos resíduos pelos microrganismos (KIEHL, 1985; MANCINI et al., 2007; NETO PEREIRA, 2007).

A instrução Normativa nº 25, de 23 de julho de 2009 do MAPA estabelece que o composto final deve apresentar razão C/N menor que 20. Para o composto verificou-se uma razão C/N 16, e está em consonância ao valor estabelecido pelo MAPA, e com característica de composto estável. É possível observar na Tabela 5 que as porcentagens de C e N foram concordantes aos conteúdos especificados na literatura para AH e AF. A fração de AF apresentou menor conteúdo de carbono em relação ao AH e à trabalhos da literatura, resultado semelhante ao apontado por CANELLAS; SANTOS, (2005). Isso pode ser explicado porque os ácidos fúlvicos tendem a apresentar um conteúdo menor de C e N e uma quantidade maior de O do que os ácidos húmicos (CANELLAS; SANTOS, 2005).

Outro parâmetro utilizado para caracterizar o composto e suas frações é através do carbono orgânico e algumas razões obtidas por ele. O carbono orgânico de cadeia simples ao longo do processo de compostagem deve reduzir, pois dá lugar ao carbono aromático (polimerizado), resultando na humificação do composto. Diante disso, a taxa de humificação (TH), o índice de humificação (IH) e as razões AH/AF e CTC/COD, têm sido utilizadas para atestar o grau de humificação do composto. A TH leva em consideração o conteúdo de C

orgânico das frações AH e AF (Substância Húmica), enquanto que o IH é calculado levando-se em consideração o conteúdo de C orgânico da fração AH, como mostram as equações abaixo (Amir et al, 2008).

$$TH = \text{taxa de humificação} = (AH + AF)/COD * 100$$

$$IH = \text{índice de humificação} = AH/COD * 100$$

Na Tabela 6, estão apresentados os valores de C orgânico do composto, AH e AF, e as razões descritas anteriormente, bem como razões AH/AF e CTC/COD.

**Tabela 6.** Valores de C orgânico ( $\text{mg L}^{-1}$ ), taxa e índice de humificação (%) e razões AH/AF e CTC/COD do composto e frações estudadas .

Sistema	Carbono orgânico ( $\text{mg L}^{-1}$ )			TH	IH	AH/AF	AH/AF (%)	CTC/COD
	Composto	AF	AH					
Reator	$7,93 \pm 0,07$	$3,06 \pm 0,004$	$4,87 \pm 0,04$	91,25	61,38	1,59	61/39	76,41

AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico; TH: Taxa de humificação; IH: índice de humificação; AH/AF: razão ácido húmico: ácido fúlvico; CTC/COD: razão capacidade de troca catiônica:carbono orgânico dissolvido.

Verifica-se por meio dos resultados da Tabela 6 que os baixos valores de C orgânico, e TH e IH superiores a 90% e 60%, respectivamente, confirmam o alto grau de humificação do composto estudado, podendo desta maneira denominá-lo composto húmico. Além disso, verificou-se que o teor de carbono orgânico na fração AH é superior à encontrada na fração AF, resultado semelhante foi obtido no estudo de GOMES, (2011) que avaliou diversos compostos com vinhaça.

Canellas e Santos, (2005) afirmam que é difícil recomendar um valor absoluto de C orgânico como sendo o valor ideal, bem como uma concentração de C em cada uma das frações humificadas.

Fels et al. (2014), avaliaram a transformação da matéria orgânica durante compostagem de resíduos de lodo de esgoto e resíduos de árvores de palmeira ativadas com esgoto de estação de tratamento de água. Após 6 meses, alguns parâmetros foram verificados como: C orgânico de CH ( $259,2 - 302,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ), AH ( $136,0 - 183,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e AF ( $118,8 - 123,2 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e índice de humificação de 48,14 e 63,63%. O teor de C orgânico obtido na presente pesquisa apresenta um menor valor quando comparado ao trabalho de Fels et al. (2014), confirmando a mineralização dos compostos estudados.

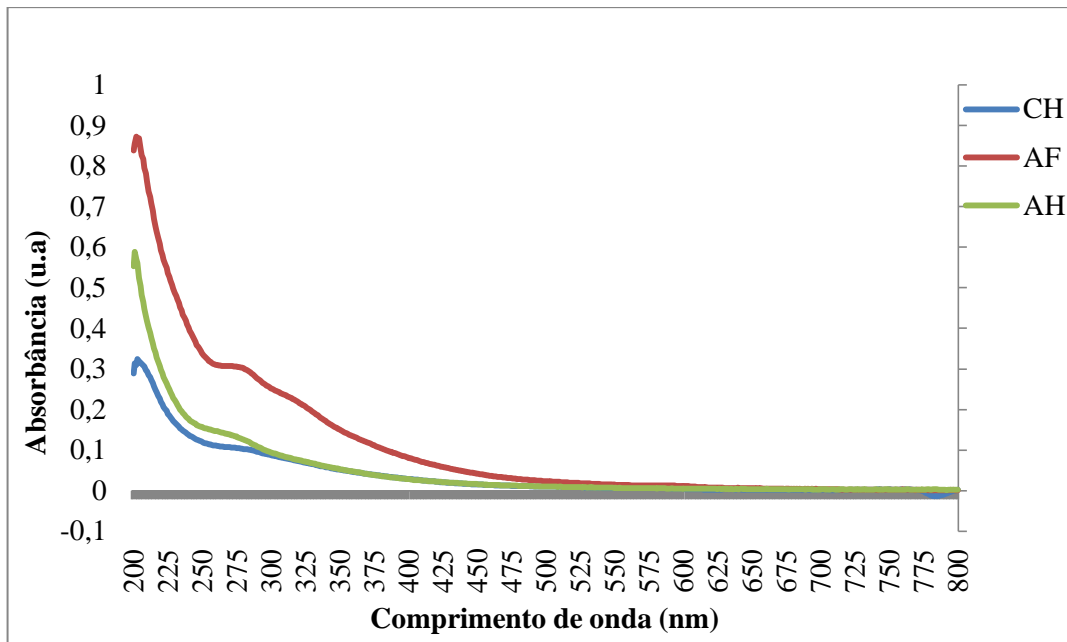
O grau de polimerização obtido pela razão AH/AF parece ser a maneira mais sensível de atestar a humificação do composto. O aumento dessa relação é explicado pela formação de moléculas complexas (AH) ou resultado da polimerização de moléculas simples (AF); ou ainda pela biodegradação de frações não-húmicas ou componentes facilmente degradáveis da

fração AF, seguido da formação de estruturas húmicas mais policondensadas (Jouraiphy et al., 2005). A razão AH/AF é um indicador de condensação da matéria orgânica solúvel, cujos valores normais devem ser superiores a 1 (CANELLAS; SANTOS, 2005). Jouraiphy et al. (2005), avaliaram a transformação da matéria orgânica durante a compostagem de lodo de esgoto e resíduos de plantas verdes. Após 135 dias foi alcançada a completa decomposição da mistura, e ao final do processo o teor de C orgânico foi de 205,0 mg L<sup>-1</sup> e razão AH/AF igual a 2,21. A razão AH/AF (1,59) verificada na Tabela 6 se assemelha às encontradas na literatura. Além disso, atesta-se que no composto houve maior formação de AH em comparação ao AF, sendo a proporção 61/39 obtida no composto estudado.

A normatização da CTC pelo teor de COD, pode ser o melhor indicativo da capacidade de troca catiônica das matrizes por considerar os diferentes teores de C nos resíduos (Dores-Silva et al, 2013). Na Tabela 6 pode-se observar que a razão CTC/COD no sistema foi de 76,41. Dores-Silva et al. (2013), evidenciaram que a razão CTCefetiva/COD é um melhor indicador do grau de maturação e qualidade dos fertilizantes orgânicos, quando comparado com a razão C/N, porque leva em consideração somente o C orgânico e não o carbono total como na razão C/N. Quanto maior a razão CTC/COD mais eficiente é a estabilização dos resíduos estudados. Na presente pesquisa, tal inferência foi confirmada.

*Através das técnicas físico-químicas de caracterização utilizadas até o presente momento, foi possível indicar que houve humificação dos resíduos orgânicos compostados no reator, alcançando características de composto maduro e estável. Para o composto foi verificado parâmetros de pH, CE, razão C/N e COD adequados e semelhantes aos relatados na literatura, além de valores de CTC, TH e IH elevados confirmando a humificação do mesmo, sendo assim, a denominação **composto húmico (CH)**, será mantida nos próximos tópicos. As frações AH e AF também apresentaram resultados concordantes aos da literatura.*

O uso de técnicas espectroscópicas como Ultravioleta Visível (UV-Vis) e Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) torna passível diferenciar ácidos fúlvicos e húmicos, possibilitando a identificação da composição química e de grupos funcionais (PROVENZANO et al., 2001). A Figura 10 apresenta o perfil espectroscópico de UV/Vis obtido para os CH, AH e AF.

**Figura 10**– Perfil espectroscópico de UV-Vis do CH e suas frações AH e AF.

CH: composto húmico; AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico

É possível observar no espectro de UV-VIS da Figura 10 que a absorção decresce linearmente com o aumento do comprimento de onda, fornecendo pouca informação estrutural. A Figura 10 revela semelhança nos perfis espectrais entre CH e frações, sendo possível observar um pico na região de 250 – 280 nm, característico de grupos cromóforos, como à presença de ligações  $\pi$  e de conjugações na molécula que promovem a sobreposição na absorção de energia. Na fração AH, a absorção ocorre de forma mais intensa e homogênea.

Com o espectro de UV-Vis é possível calcular algumas razões que traduzem o grau de condensação a presença de anéis aromáticos condensados nas estruturas dos CH e frações, tais como  $E_4/E_6$  (465/665 nm), que está apresentada na Tabela 7 (Albrecht et al., 2011; Fialho, 2007).

**Tabela 7.** Razão  $E_4/E_6$  calculadas através da espectroscopia de UV-Vis para CH, AH e AF

	<i>Razão <math>E_4/E_6</math> (465 /665 nm) calculada pelo Método Espectroscópico UV-Vis</i>		
	<b>CH</b>	<b>AH</b>	<b>AF</b>
<b>Reator</b>	3,12	4,92	7,43
<b>Literatura</b>	-----	> 5,0	6,0 – 8,5

CH: composto húmico; AH: ácido húmico; AF: ácido fúlvico. Literatura: (STEVENSON, 1994; FIALHO, 2007)

A razão  $E_4/E_6$  (razão entre as absorbâncias 465nm e 665 nm), reflete o grau de condensação e polimerização dos constituintes aromáticos, podendo ser relacionado ao índice de humificação dos CH (Albrecht et al., 2011). Razão  $E_4/E_6$  baixa, indica que houve aumento das conjugações de ligações químicas simples e duplas, caracterizando a formação de

substâncias húmicas através da condensação de anéis aromáticos de maior massa molecular. Quando a razão  $E_4/E_6$  é alta sugere a presença de maior quantidade de estruturas alifáticas. Para os AH a razão é geralmente inferior à 5,0 e para os ácidos fúlvicos se apresenta na faixa de 6,0 a 8,5 (Budziak; Maia & Mangrich, 2004, Fialho, 2007; Ouatmane et al., 2002).

Os resultados da razão  $E_4/E_6$  indicaram que a compostagem em reator produziu um composto final maduro, com formação de estruturas aromáticas condensadas, elevada massa molecular e alto grau de condensação (Albrecht et al., 2011). No CH o valor da razão  $E_4/E_6$  foi 3,12 ou seja, inferior a 5,0 sendo possível atribuir um alto grau de ácidos húmicos presentes na estrutura do composto húmico (CAMPOS et al., 2017). Isso confirma os resultados encontrados de TH e razão AH/AF. Verifica-se também que a relação  $E_4/E_6$  foi menor para AH do que para AF, refletindo maior aromaticidade nos AH, resultado esse, concordante às razões AH/AF e aos relatados na literatura (STEVENSON, 1994; Ouatmane et al., 2002; FIALHO, 2007 ). Segundo alguns autores (Huang, et al., 2004; Primo et al, 2011), a razão  $E_4/E_6$ , não deve ser utilizada como único parâmetro para avaliar o grau de humificação dos compostos, pois varia de acordo com os materiais utilizados na compostagem sendo recomendado, portanto, a comparação com outros métodos.

Chang et al., (2014), utilizaram diferentes procedimentos de extração para separação das frações isoladas das SH do solo e obtiveram para AF razão  $E_4/E_6$  maiores (7,8 a 12,7) que para AH (3,2 a 4,0), sugerindo maior aromaticidade na fração AH. Resultado semelhante foi obtido no estudo de HADDAD; EL-ALI; MOUNEIMNE, (2015), cujo objetivo era determinar a qualidade do composto produzido através do monitoramento da evolução de diferentes frações húmicas (substâncias húmicas totais, humina, ácido húmico e fúlvico) geradas durante a compostagem dos resíduos de bagaço de açaí e esterco de gado. Neste estudo os autores obtiveram razões  $E_4/E_6$  para AH entre 4,5 e 6 e para AF valores que variaram de 7 a 13. LEAL, (2013) listou diversos autores que encontraram para relação  $E_4/E_6$  resultados superiores a 6,0 para ácidos fúlvicos e valores inferiores a este valor para ácidos húmicos. Assim, pode-se inferir que as amostras de CH e suas frações AH e AF apresentam elevado grau de humificação, corroborando com os resultados físico-químicos e concordantes aos estabelecidos pela literatura.

A espectroscopia de FTIR fornece informações a respeito dos principais grupos funcionais presentes na estrutura de compostos húmicos. A Tabela 8 traz os principais grupos de absorção no infravermelho para compostos húmicos com os respectivos números de onda e atribuições dos grupamentos encontrados.

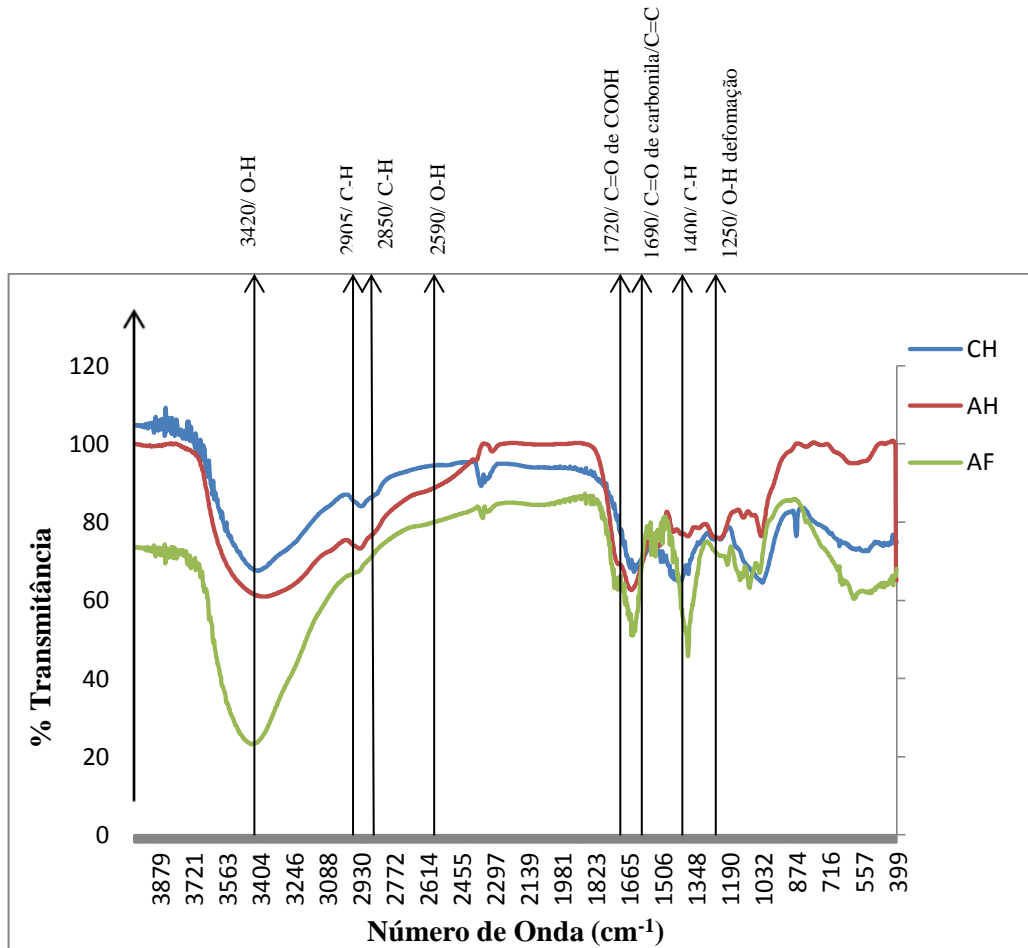
**Tabela 8-** Principais grupos de compostos húmicos (CH) que absorvem radiação na região do IV.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
3300-3420	Estiramento O-H e N-H
3077 – 3030	Estiramento de C–H de aromáticos e olefinas (pode estar encoberto pela banda de estiramento de O–H)
2930 - 2840	Estiramento C-H alifático
2750 - 2400	Estiramento de O–H de ácidos COOH
1740-1705	Estiramento C=O de cetona e ácidos COOH
1660-1530	Estiramento assimétrico C-O de íons carboxilato COO <sup>-</sup> Estiramento C=C de anéis aromáticos Estiramento C=O de amidas e quinonas Deformação N-H de aminas primárias
1510	Deformação N-H de amida secundária Estiramento C=C de aminoácidos Estiramento C-N de amidas
1450	Deformação C-H de CH <sub>2</sub> e CH <sub>3</sub>
1420 - 1380	Estiramento assimétrico C-O Deformação O-H Deformação de C-H alifático Deformação C-O-H de COOH Estiramento simétrico de COO <sup>-</sup>
1280-1200	Estiramento simétrico C-O Deformação OH de COOH
1125	Estiramento C-O de álcoois, éteres, ésteres e COOH
950- 1035	Estiramento C-O de polissacarídeos e carboidratos

Fonte: TAN, 2014; ZHOU; SELVAM; WONG, 2014; BOGUTA; SOKOŁOWSKA, 2016

Na Figura 11 é apresentado o espectro de FTIR de CH, AH e AF, onde é possível observar uma grande semelhança entre todas as frações, estando presentes grupos carboxílicos, hidroxílicos e anéis aromáticos que são grupamentos químicos presentes em composto húmico. Na Figura 11 estão indicados (por flechas) os principais grupos funcionais correspondentes aos números de onda. Observou-se uma maior intensidade das bandas da região em 3420 cm<sup>-1</sup> (estiramento O-H e N-H), ~1700 cm<sup>-1</sup> (C=O de COOH e carboxila e C=C de anéis aromáticos) e 1400 cm<sup>-1</sup> (C-H alifático) (WU et al., 2016).

**Figura 11-** Espectro de FTIR de CH e suas frações AH e AF



Stevenson (1994), classificou os espectros de CH em 3 tipos. Os espectros de tipo I são caracterizados por bandas de absorção fortes e evidentes em 3400, 2900, 1720, 1600 e 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros do tipo III apresentam as mesmas absorções características dos espectros do tipo I, com a diferença de uma absorção em 2900  $\text{cm}^{-1}$  mais intensa e com o aparecimento de uma absorção forte em 1540  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros do tipo II são característicos de moléculas húmicas de menor massa molecular (ácidos fúlvicos) e apresentam, além dessas absorções, uma absorção muito intensa em 1720  $\text{cm}^{-1}$ . Ao comparar o espectro obtido na presente pesquisa, tal inferência foi confirmada, indicando a humificação e separação adequada das frações obtidas.

Resultados semelhantes foram obtidos por diversos autores, demonstrando através das bandas do espectro a presença de grupamentos funcionais independente da origem desses CH, visto que esses grupos são característicos de compostos húmicos e estão concordantes com a literatura (CHANG et al., 2014; BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016; BOGUTA; SOKOŁOWSKA, 2016; ZHANG et al., 2017).

Devido à sobreposição das bandas, os resultados da espectroscopia de infravermelho devem ser utilizados em conjunto com outras técnicas. As mudanças nos espectros FTIR também podem ser monitoradas, calculando as razões entre as intensidades dos principais picos de absorbância em  $2930\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$ ,  $1711\text{ cm}^{-1}$  e  $1650\text{ cm}^{-1}$  (AMIR et al., 2010; SONG et al., 2015).

Na Tabela 9 são apresentadas as razões: 1650/2930 (C aromático/C alifático), 1650/1710 (C aromático/C carboxila), 1650/1110 (C aromático/ C álcool) e 1650/1000 (C aromático/C polissacarídeo).

**Tabela 9.** Razões calculadas através da espectroscopia de FTIR para os CH, AH e AF

Frações	<i>Razões calculadas pelo Método Espectroscópico FTIR</i>			
	1650/2930 (C aromático/ C alifático)	1650/1710 (C aromático/ C-Carboxila)	1650/1110 (C aromático/C álcool)	1650/1000 (C aromático/ C-polissacarídeo)
CH	0,85	0,90	1,00	1,05
AH	0,81	0,96	0,71	0,68
AF	0,74	0,82	0,59	0,53

Verifica-se através dos dados da Tabela 9 que os valores obtidos das razões sugerem que o CH apresenta uma estrutura mais condensada e/ou uma redução dos C alifáticos por possuir valores de razões mais elevadas quando comparados as suas frações. Ao avaliar a razão 1650/1110 que é resultante da relação C aromático/ C álcool isso ficou ainda mais evidente, visto que no CH os valores foram superiores aos obtidos nas frações.

Castaldi et al., (2005), estudaram a evolução do processo de compostagem dos resíduos sólidos municipais, misturados a resíduos vegetais em sistema de leira, com o objetivo de estabelecer alguns parâmetros analíticos adequados para estimar o grau de maturidade e estabilidade do composto. Algumas razões entre as intensidades do picos principais nos espectros FTIR foram calculadas para observar as mudanças nas estruturas dos compostos. A razão 1650/2930 (C aromático/ C alifático) aumentada nos espectros de AH (de 0,922 a 1,104), foi explicada pela formação do polímero húmico e/ou por uma redução do C alifático. Explicação semelhante foi dada para a razão 1650/1711 (C carboxílico/C aromático), que aumentou progressivamente durante o processo de humificação (de 0,801 a 0,966).

Amir et al. (2010), realizaram um estudo estrutural de ácidos húmicos durante a compostagem. O ensaio de compostagem foi realizado por 135 dias, misturando-se lodo ativado de águas residuais de estação de tratamento da cidade de Khouribga (Marrocos) com lixo verde, formando uma pilha em prisma. Alguns índices obtidos pela FTIR foram



utilizados para avaliar formação de estruturas húmicas durante o processo. A razão 1652/2925 aumentou com o tempo de compostagem (de 1,94 para 2,13), sugerindo um aumento de estruturas húmicas em compostos e uma perda de compostos alifáticos destas macromoléculas.

As razões mostradas na Tabela 9, indicam que houve a degradação da matéria orgânica, e conseqüente produção de compostos aromáticos com grupamentos carboxílicos e hidroxilas, atestando a humificação dos compostos.

A espectrometria de fluorescência de raios X com dispersão por comprimento de onda (WDXRF) é uma técnica não destrutiva de análise que permite identificar os elementos presentes em uma amostra (análise qualitativa) bem como estabelecer a concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra (ARL9900, 2007). Os resultados de fluorescência de raios X foram utilizados com o propósito de fazer uma análise exploratória para identificar os elementos presentes no CH, AH e AF, e verificar a presença/ausência de elementos potencialmente tóxicos cujos resultados estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10-** Composição elementar obtida por Fluorescência de Raio X no CH e nas frações AH e AF.

Elementos (mg/kg)															
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Zn	Br	Sr
<b>CH</b>	0,41	2,53	6,54	5,68	2,07	2,07	2,48	29,55	32,07	1,88	0,40	13,75	0,13	0,12	0,28
Elementos (mg/kg)															
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cu	Br	Fe	Zn		
<b>AH</b>	21,60	0,24	0,72	0,33	0,64	3,01	50,65	16,42	2,94	0,06	0,20	3,15	0,06		
Elementos (mg/kg)															
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe					
<b>AF</b>	32,00	0,47	0,04	0,13	0,26	0,31	57,75	7,47	1,50	0,09					

CH: Composto Húmico, AH: ácido húmico e AF: ácido fúlvico.

Na Tabela 10 é possível observar a composição elementar com relação a presença de macro e micronutrientes nos CH e suas frações. Um destaque é dado para Si, K, Ca e Fe com maior proporção no CH. Esses elementos encontrados confirmam o potencial desses compostos para troca de cátions (Na, K, Ca, Mg e Al) no solo, podendo fornecer gradativamente nutrientes para as plantas quando necessário. Também confirma que podem ser utilizados como adsorventes de metais em águas naturais.

Com relação às frações AH e AF, a elevada proporção de Na, K e Cl encontrada pode ser devido ao processo de extração, visto que são utilizadas soluções de NaOH na separação da humina e HCl na separação das frações húmicas e fúlvicas.

Através da técnica de fluorescência foram encontradas pequenas quantidades de Cu na fração AH e Zn nas frações AH e CH, que são elementos tóxicos quando em alta concentrações. Outros elementos potencialmente tóxicos não foram identificados e

quantificados por essa técnica. Devido a algumas limitações instrumentais, uma análise complementar de quantificação com técnica de Espectroscopia de absorção atômica pode ser necessária para a quantificação de elementos possivelmente tóxicos no composto.

Zittel et al., (2018a), avaliaram a degradação do tabaco de cigarro contrabandeado combinado com resíduos orgânicos domésticos e serragem ou lascas de madeira, por um período de 180 dias, usando reator facultativo. Após processo de compostagem, realizou-se uma análise da presença de metais, em que a concentração total de metais Ni, Co, Cd, Cr, Pb, Cu, Mn e Zn ficaram abaixo dos valores estabelecidos pelos órgãos Brasileiro MAPA (2014), Americano USDA (1980) e Canadense CCME (2005), indicando que o composto pode ser usado, de acordo com este parâmetro, como fertilizante orgânico. O cigarro contrabandeado na sua forma pura, apresenta altas concentrações de metais tóxicos, porém o processo de compostagem possibilitou a redução desses metais através do efeito de diluição, alcançando valores abaixo do limite estabelecido (SILVA et al., 2016a; SILVA; VOIGT; CAMPOS, 2014; ZITTEL et al., 2018a).

Considerando todos os dados obtidos, o composto apresentou parâmetros de pH, CE, razão C/N e COD adequados e semelhantes aos relatados na literatura, além de valores de CTC, TH e IH elevados confirmando a humificação e denominação **composto húmico (CH)**. Optou-se desta maneira por utilizar nos estudos de adsorção, o CH como pretenso adsorvente porque não haveria necessidade de realizar nenhum procedimento de extração, reduzindo desta maneira os custos do procedimento. Além disso o CH consiste da mistura de macromoléculas com diferentes massas molares (AH + AF) e possui diversos grupamentos químicos capazes de adsorver espécies metálicas. Desta maneira, a otimização dos estudos de adsorção de Pb, Cd e Cr foram realizados utilizando como adsorvente o composto húmico (CH).

## 5.2 ESTUDO DE REMOÇÃO UTILIZANDO COMPOSTO HÚMICO COMO ADSORVENTE DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS

Os estudos de remoção que serão apresentados a seguir foram realizados de forma univariada, ou seja, realizou-se o estudo para cada metal separadamente, e cada fator foi avaliado e otimizado de maneira similar.

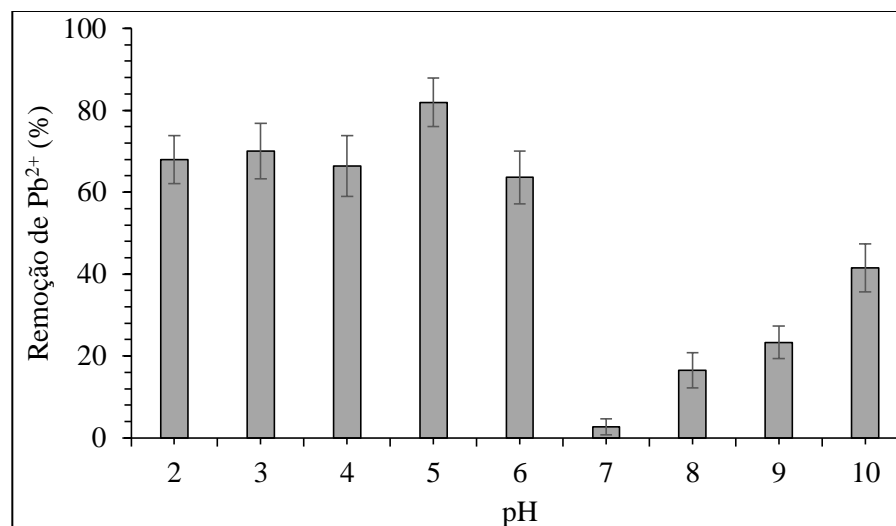
## 5.2.1 Estudo de remoção do Chumbo ( $Pb^{2+}$ )

### 5.2.1.1 Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção

#### Efeito do pH

Diversos pesquisadores relataram que o pH é um dos fatores que mais afetam a capacidade de adsorção de metais em tratamentos de águas residuais (AHMAD et al., 2017; ASUQUO; MARTIN, 2016; LIMA et al., 2018; SARAELIAN et al., 2018). Os resultados para adsorção do composto em função da variação do pH são apresentados na Figura 12.

**Figura 12-** Efeito do pH na eficiência de remoção de  $Pb^{2+}$ . Condições:  $Pb^{2+}$  = 20,0 mg L<sup>-1</sup>; composto = 5,0 g L<sup>-1</sup>; t = 1440 min; pH entre 2,0 a 11,0. (Media ±SD, n=3)



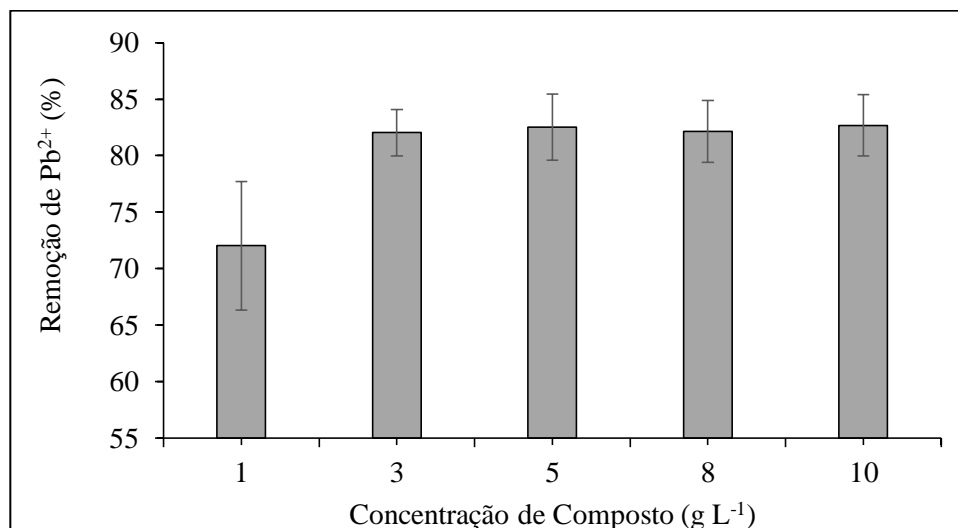
É possível verificar na Figura 12 que o percentual de remoção de  $Pb^{2+}$  no composto variou de 66,4 a 82% no intervalo de pH entre 2,0 a 6,0. Com o aumento do pH de 4,0 para 5,0, houve um aumento na remoção de íons  $Pb^{2+}$ , que pode ser explicado com base na diminuição da competição entre prótons ( $H^+$ ) e íons metálicos na solução para os mesmos grupos e redução de carga superficial positiva resultante da baixa repulsão eletrostática entre a superfície adsorvente e íons metálicos (SANTHI et al. 2010). Para condições de pH acima de 7,0 foi observado o decréscimo na eficiência de remoção de  $Pb^{2+}$ , o que pode ser explicado devido à precipitação de  $Pb^{2+}$  na forma de hidróxido e porque em valores mais altos de pH, a complexação de metais tende a manter o metal dissolvido na fase aquosa influenciando assim a sua mobilidade da solução para a superfície adsorvente (KEIJZER et al. 2006). Sendo assim, o pH de aproximadamente 5,0 é o valor ideal para a adsorção máxima de  $Pb^{2+}$  no composto.

A condição observada foi igualmente relatada em estudos de adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em turfa coletada da cidade de Leszno (Polônia), a qual descreve que o aumento do pH acima de 6,0 diminui a eficiência da adsorção deste metal (BARTCZAK et al., 2015). A principal hipótese para tal comportamento é de que a acidificação do meio promove a protonação das cadeias contendo cargas negativas presentes no composto, o que bloqueia a adsorção de íons  $\text{Pb}^{2+}$  por repulsão eletrostática. Em condições moderadamente ácidas a neutras, os cátions  $\text{H}^+$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , tendem a competir pela adsorção nos grupos funcionais negativos do composto (hidroxila, carboxila e carbonila). Por outro lado, a alcalinização do meio libera íons  $\text{H}^+/\text{Na}^+$  dos grupos carboxílicos e fenólicos, e as macromoléculas carregadas negativamente se repelem, tornando disponível um maior número de sítios ativos para adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  (BERNARDO et al., 2013; KALMYKOVA; STRÖMVALL; STEENARI, 2008; LOPEZ-SOTELO et al., 2017; SAO et al., 2017). À medida que o meio fica muito alcalino, é iniciado o processo de hidrólise dos íons metálicos, que ao formarem hidróxidos acabam por estabilizarem a carga positiva do cátion, e que dessa forma, interagem menos com o composto. Além disso, estudos em sítios contaminados com  $\text{Pb}^{2+}$  apresentaram pH entre 5,1 a 6,3 (BOECHAT et al., 2016a, 2016b; VAN POUCKE et al., 2018).

### Efeito da concentração de composto húmico

O efeito da concentração de composto húmico sobre o processo de remoção é apresentado na Figura 13.

**Figura 13-** Efeito da concentração do composto húmico na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ . Concentração do composto entre 1,0 a 10,0  $\text{g L}^{-1}$ ; pH = 5,0; t = 1440 min;  $\text{Pb}^{2+}$  = 20,0  $\text{mg L}^{-1}$ . (Media  $\pm$ SD, n=3)

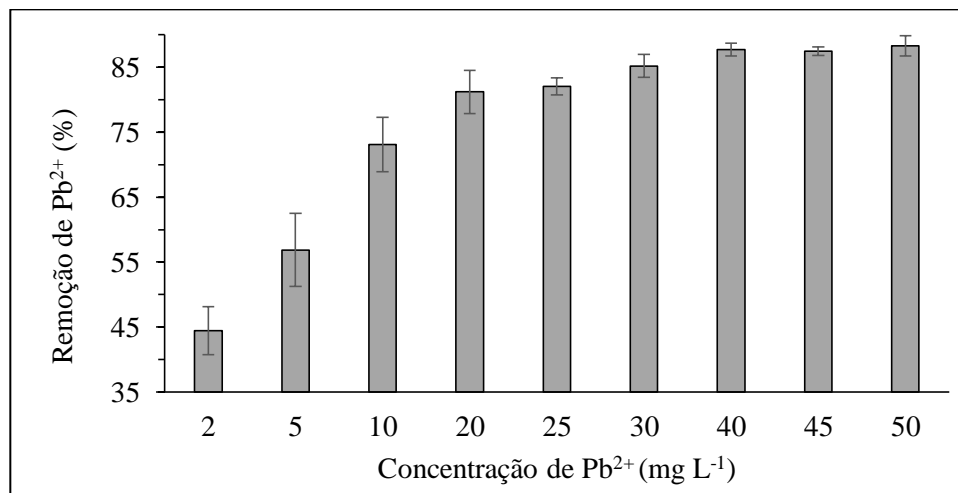


A quantidade de adsorvente influencia na quantidade de sítios ativos, o que proporciona uma quantidade maior área de superficial para a adsorção do  $Pb^{2+}$ . É possível verificar na Figura 13 que a porcentagem de remoção de  $Pb^{2+}$  aumentou de 72 para 82% em função do aumento da concentração de composto de 1,0 para 3,0  $g L^{-1}$ . Esse aumento na remoção inicial com o aumento da concentração do adsorvente, pode ser devido à aumento de área de superfície adsorvente e disponibilidade de mais locais disponíveis para adsorção (GARG et al., 2007). Porém a partir da concentração de 3,0  $g L^{-1}$  do composto não foi observado mudança significativa na remoção do  $Pb^{2+}$ . Isso acontece possivelmente porque a partir dessa concentração ocorre a saturação de sítios disponíveis para interação do composto com os íons  $Pb^{2+}$ . Além disso, pode ocorrer a sobreposição de sítios de adsorção, como resultado do processo de agregação parcial do composto, o que geralmente diminui o acesso de íons metálicos aos sítios ativos para adsorção (AHMAD et al., 2017).

### Efeito da concentração de $Pb^{2+}$

O efeito da concentração de  $Pb^{2+}$  no processo de remoção do íon metálico é apresentado na Figura 14.

**Figura 14-** Efeito da concentração de  $Pb^{2+}$ . Concentração de  $Pb^{2+}$  entre 2,0 a 50,0  $mg L^{-1}$ ; pH = 5,0; t = 1440 min; composto = 3,0  $g L^{-1}$ . (Media  $\pm$ SD, n=3)



Foi observado na Figura 14 uma melhora na eficiência de remoção de  $Pb^{2+}$  de 44,4 para 88% com o aumento da concentração inicial de 2,0 a 50,0  $mg L^{-1}$ . De acordo com os resultados, existe um número limitado de sítios disponíveis para a adsorção, os quais se tornam saturados para certa concentração de  $Pb^{2+}$ . Essa saturação ocorre próximo a concentração de 30,0  $mg L^{-1}$  de  $Pb^{2+}$ , no qual remoção é de 88,2%, não havendo uma melhora

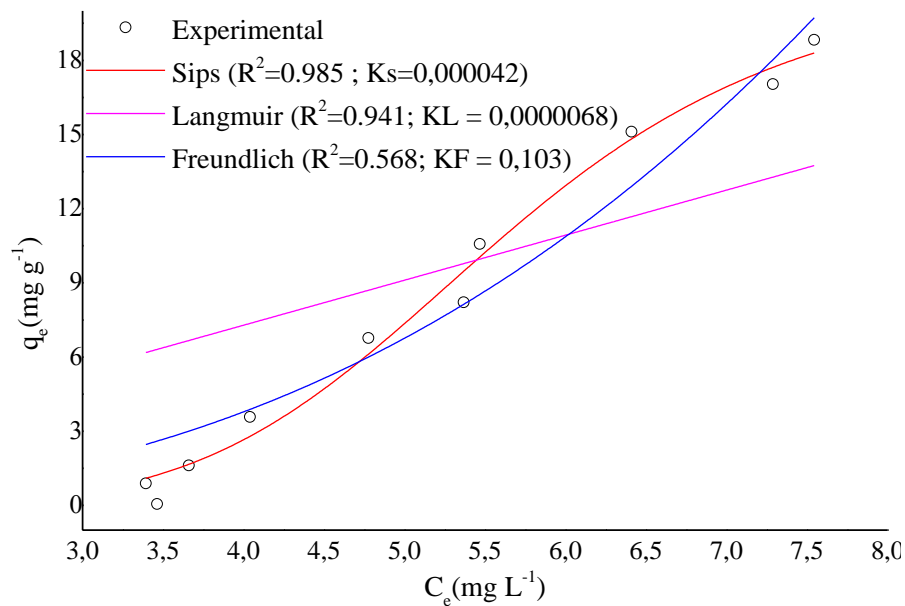
significativa na adsorção de  $Pb^{2+}$  próximo a esse valor. A partir dessa concentração, ocorre o equilíbrio do sistema com saturação dos sítios de interação, onde os processos de adsorção e dessorção ocorrem na mesma velocidade. Quando há um aumento nas concentrações de  $Pb^{2+}$ , há uma tendência para formação de espécies iônicas polinucleares hidrolisadas de Pb tais como  $Pb_2OH_3^+$ ,  $Pb_3OH_4^{2+}$ , os quais tornam o processo de remoção significativamente difícil devido ao elevado volume dos íons (BERNARDO et al., 2013).

Em estudos da adsorção de  $Pb^{2+}$  de águas contaminadas utilizando composto preparado em condições anaeróbicas a partir de frações biodegradáveis de resíduos sólidos urbanos (RSU), obteve-se eficiência máxima de remoção de  $Pb^{2+}$  de 70%. Os autores relacionam a adsorção do  $Pb^{2+}$  à proteína que é uma molécula polar e apresenta grupamentos carboxila e amina, responsáveis por gerar sítios de ligação com o  $Pb^{2+}$  (SHAH et al., 2018). Comparativamente o composto húmico produzido a partir de TCC e LEI apresenta uma eficiência de remoção do  $Pb^{2+}$  de cerca de 82%, e pode estar relacionado a presença de estruturas aromáticas condensadas conjugadas a grupamentos oxigenados e nitrogenados, capazes de trocar e compartilhar elétrons com íons metálicos. O composto húmico em estudo apresenta aproximadamente 45% de grupamentos de carbono alifático substituído por oxigênio ou nitrogênio. Além disso, cerca de 30% de sua estrutura corresponde a grupamentos aromáticos substituídos com carbono, 10% de grupamentos aromáticos substituídos por nitrogênio ou oxigênio e 20% de carbonos carbonílicos de ácidos carboxílicos, éster ou amidas (ZITTEL et al., 2018b).

#### *Modelos de isotermas de adsorção para composto húmico*

As isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips para o estudo de adsorção de  $Pb^{2+}$  em composto húmico são apresentadas na Figura 15.

**Figura 15.** Isotermas de adsorção de equilíbrio para  $Pb^{2+}$ . Concentração do composto húmico =  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0 t = 1440 min.



Dentre os modelos testados, o modelo de Sips apresentou  $R^2 = 0,985$ , o que representa mais adequadamente o comportamento de adsorção de  $Pb^{2+}$  no composto húmico. Pelo modelo de Sips pode-se supor que a adsorção provavelmente ocorre em sítios ativos heterogêneos, cuja capacidade máxima de adsorção de  $Pb^{2+}$  seria de  $21,454 \text{ mg g}^{-1}$  para uma concentração de  $Pb^{2+}$  de  $50,0 \text{ mg L}^{-1}$  adicionado ao composto (LOPEZ-SOTELO et al., 2017).

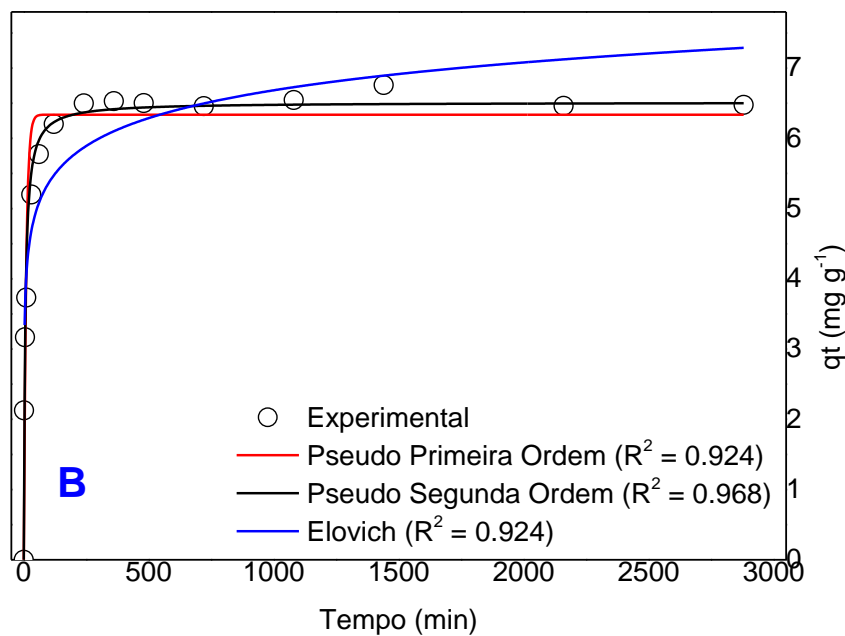
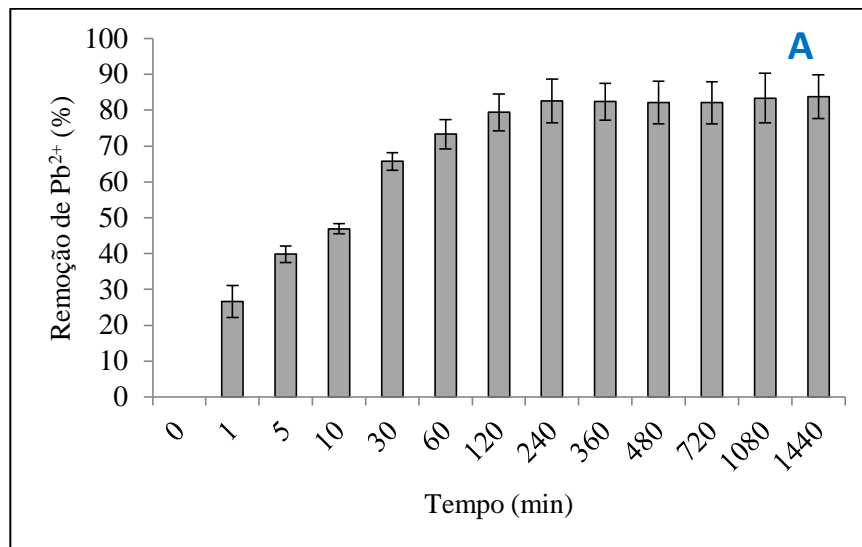
Estudos de adsorção de  $Pb^{2+}$  em vermicomposto produzido a partir de lodo de esgoto urbano em Changsha (China), obteve a capacidade máxima de adsorção descrita pelo modelo de Langmuir de  $12,80 \text{ mg g}^{-1}$  (HE et al., 2017). Os produtos da compostagem de casca de pinheiro, de estrume de cabrito e casca de pinheiro, lodo de esgoto e casca de pinheiro apresentaram capacidade máxima de adsorção descrita pelo modelo de Langmuir de 7,7; 9,6; 9,2  $\text{mg g}^{-1}$  para o  $Pb^{2+}$ , respectivamente (GICHANGI; MNKENI; MUCHAONYERWA, 2012). De acordo com estes resultados, o composto obtido pela compostagem de LEI e TCC apresentou até duas vezes mais capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$ , em comparação com estudos similares. O grau de polimerização do composto húmico apresentado foi de 1,59, e uma taxa de humificação de 91,25% o que aponta para maior disponibilidade de moléculas complexas a partir dos ácidos húmicos (AMIR et al., 2008). Sabe-se que substâncias húmicas possuem macroestruturas complexas, e que dispõem de múltiplos grupos funcionais, tais como fenólicos, carboxílicos, hidroxilas, aminas, e que podem interagir com íons metálicos, de modo a trocar ou compartilhar elétrons. Quando o pH é ajustado próximo a 5,0 tais grupos

funcionais são desprotonados, o que disponibiliza mais sítios negativos e que podem ser ocupados subsequente por íons metálicos (LOPEZ-SOTELO et al., 2017), isso explica a melhor capacidade adsortiva do composto húmico proveniente do tratamento de LEI e TCC.

*Modelos cinéticos de adsorção do  $Pb^{2+}$  para o composto húmico*

As Figuras 16A e 16B apresentam os resultados de remoção de  $Pb^{2+}$  e modelos cinéticos, respectivamente, obtidos a partir dos resultados do efeito do tempo de contato no processo de adsorção de  $Pb^{2+}$ .

**Figura 16.** A) Efeito do tempo de contato no processo de remoção de  $Pb^{2+}$ ; B) Modelos cinéticos para o efeito do tempo no processo de adsorção de  $Pb^{2+}$ . Tempo de 0 a 1440 min, pH = 5,0; composto =  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $Pb^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ .





Pode ser observado na Figura 16A que a remoção de  $Pb^{2+}$  aumentou rapidamente durante 60 min a partir do início do contato, alcançando o percentual de remoção de 73,3%. Após esse período, o sistema seguiu lentamente até o equilíbrio próximo a 83% com 240 min de contato, não havendo variação significativa na taxa de remoção de  $Pb^{2+}$  em composto húmico após esse período.

Para o estudo com vermicomposto produzido a partir de lodo de esgoto urbano, foi verificado que o equilíbrio de adsorção de  $Pb^{2+}$  ocorreu em 30 min. Os autores deste estudo atribuíram a velocidade de adsorção a predominância de troca catiônica (HE et al., 2017). Para os produtos da compostagem de casca de pinheiro com resíduos orgânicos foi verificado um rápido aumento na adsorção  $Pb^{2+}$  até 120 min de contato (GICHANGI; MNKENI; MUCHAONYERWA, 2012). Diversos mecanismos têm sido propostos para explicar a remoção de íons metálicos por alterações orgânicas, adsorção física, quelação, troca iônica e micro precipitação (BURAKOV et al., 2018; CAROLIN et al., 2017; IGWE; ABIA, 2007). O composto obtido pelo tratamento de LEI e TCC apresentou CTC de  $605,74 \pm 26,68 \text{ mmol kg}^{-1}$ , o que representa acima de oito vezes o valor ( $73,0 \text{ mmol kg}^{-1}$ ) encontrado em estudos com produtos da compostagem de casca de pinheiro com resíduos orgânicos (GICHANGI; MNKENI; MUCHAONYERWA, 2012). Materiais com elevada CTC tendem a remover grandes quantidades de cátions (JANG; SEO; BISHOP, 2005). Assim como na presente pesquisa, a cinética de adsorção ocorre em dois ciclos. O primeiro ocorre geralmente dentro dos primeiros 60 min de contato e pode ser atribuído a uma rápida difusão, interação e troca entre os íons da solução com a superfície do adsorvente (LOPEZ-SOTELO et al., 2017; NAIYA; BHATTACHARYA; DAS, 2009). O segundo ciclo envolve uma velocidade de adsorção mais lenta, que corresponde ao tempo de 60 a 240 min de contato entre a solução e o composto, pode atribuído a difusão de íons para sítios de difícil acesso no adsorvente ou a produção de compostos de coordenação (GICHANGI; MNKENI; MUCHAONYERWA, 2012; LEE; YANG, 1997; LOPEZ-SOTELO et al., 2017).

A adsorção de  $Pb^{2+}$  em composto húmico desta pesquisa em termos cinéticos, foi menos eficiente quando comparado a adsorção deste mesmo íon metálico ao vermicomposto proveniente de lodo. Isso pode ser explicado pelo fato do composto obtido pelo tratamento de TCC e LEI apresentar  $k_2 = 0,028 \text{ g/mg}^2/\text{min}$  e o vermicomposto apresentar  $k_2 = 0,101 \text{ g/mg}^2/\text{min}$ , o que indica uma velocidade de adsorção mais efetiva para o vermicomposto (HE et al., 2017). Além disso, para o vermicomposto foi descrito uma velocidade inicial de adsorção de  $Pb^{2+}$  de  $27,96 \text{ (mg g}^{-1}/\text{min)}$  e para o composto húmico de TCC e LEI foi observado  $1,19 \text{ (mg g}^{-1}/\text{min)}$ , o que demonstra que a velocidade inicial de adsorção para o

vermicomposto é mais efetiva. Como o vermicompostagem é um processo que envolve a decomposição por microrganismos (bactérias/fungos) e minhocas, pode ter ocorrido uma produção específica de grupos funcionais ionizáveis, tais como  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}$  e  $-\text{CO}$ , que seriam responsáveis pela melhor eficiência cinética do vermicomposto. Quando comparado a velocidade de adsorção do composto húmico de LEI e TCC com 60 min em relação ao composto proveniente de cascas de pinheiro e resíduos orgânicos com 120 min, pode ser verificado que a velocidade de adsorção foi duas vezes mais rápida. A presença de sítios hidrofóbicos e hidrofílicos na estrutura do composto húmico obtido pelo tratamento de LEI e TCC, associado a diversos grupos funcionais, apresentam propriedades complexantes e disponibilidade de troca iônica (ZITTEL et al., 2018b), o que explicaria melhor eficiência na adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em relação a compostos de cascas de pinheiro e resíduos orgânicos. Esses resultados demonstram que o tempo para que haja a interação do íon metálico com o composto é inferior a 60 min, o que possibilita sua aplicação na remediação de águas naturais contaminadas, além de efluentes industriais e drenagem de minas ácidas de maneira eficaz e em tempo hábil (ZHANG, 2011). Além disso, a utilização do composto húmico produzido a partir de TCC e LEI in natura como adubo orgânico poderia adsorver quimicamente o íon  $\text{Pb}^{2+}$ , que é potencialmente tóxico para as plantas e disponibilizar nutrientes como  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^{+}$  por meio da CTC.

Como pode ser observado pela Figura 16B o modelo cinético de pseudo segunda ordem foi o que melhor representa a adsorção de  $\text{Pb}^{2+}$  em composto húmico obtido de TCC e LEI, a qual apresentou  $R^2 = 0,968$ . Para o modelo de pseudo primeira ordem, se verificou o valor de  $R^2 = 0,924$  e para o modelo de Elovich foi observado  $R^2 = 0,924$ . Além disso, a concentração de  $\text{Pb}^{2+}$  verificado experimentalmente no equilíbrio foi de  $6,867 \text{ mg g}^{-1}$ , onde os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich indicaram que as concentrações no equilíbrio seriam de  $6,337$ ,  $6,512$  e  $1,750 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Isso indica que valor obtido para o equilíbrio pelo modelo de pseudo segunda ordem, apresentou valor mais próximo ao obtido experimentalmente.

Para muitos processos de adsorção, a cinética de pseudo primeira ordem foi considerada adequada apenas a 20 a 30 min iniciais do tempo de interação, não sendo adequada para uma gama de tempo de contato maior (ALY et al., 2014). A adsorção física envolve forças de interação moleculares como dipolo permanente e dipolo induzido. Geralmente este tipo de adsorção é mais rápida, ocorrendo com pequena ou sem necessidade de energia de ativação. Já a adsorção química envolve calor de adsorção até  $100 \text{ kcal/mol}$ , o que a torna mais lenta comparativamente com a adsorção física (MCKETTA, 1993), porém

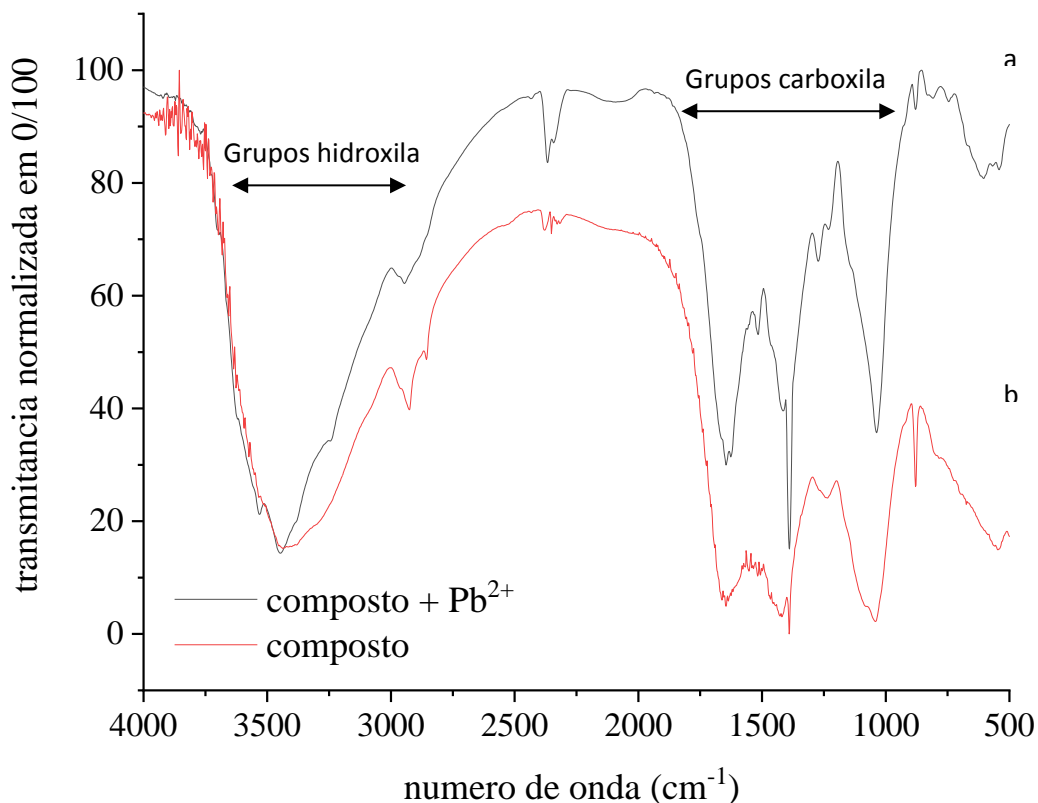
mais efetiva em termos de imobilização do metal. Além disso, para o aumento da concentração inicial do soluto, a correlação dos dados experimentais com o modelo de cinética de pseudo segunda ordem tende a diminuir, enquanto que para o modelo de pseudo primeira ordem tende a aumentar. Isso ocorre porque os sítios ativos são rapidamente saturados, de modo que um modelo de pseudo primeira ordem descreveria melhor o comportamento da adsorção (AZIZIAN, 2004). Entretanto, em diversos experimentos cinéticos similares ao realizado neste trabalho para a adsorção de  $Pb^{2+}$ , verificaram uma elevada correlação com o modelo cinético de pseudo segunda ordem (GICHANGI; MNKENI; MUCHAONYERWA, 2012; HE et al., 2017; HO et al., 2017; LOPEZ-SOTELO et al., 2017; SMOLYAKOV; SAGIDULLIN; CHIKUNOV, 2017; WANG; TERDKIATBURANA; TADÉ, 2008; YANG et al., 2016; ZHANG, 2011). A similaridade encontrada no comportamento cinético da presente pesquisa com os trabalhos descritos pela literatura pode ser devido a presença dos grupamentos oxigenados que são os principais responsáveis pela formação de complexos organometálicos (ZITTEL et al., 2018b). Além disso, os resultados sugerem que o processo de adsorção foi controlado quimicamente (HO et al., 2017), o que resulta em um processo mais lento para concentrações iniciais de até 50,0 mg L<sup>-1</sup> de  $Pb^{2+}$ .

#### *5.2.1.2 Caracterização do material antes e após remoção dos metais*

Analisou-se o composto antes e depois da remoção dos metais, afim de verificar a efetividade do processo, bem como possíveis mecanismos de interação entre  $Pb^{2+}$  e os grupamentos químicos presentes no material.

A Figura 17 apresenta os resultados de FTIR para a análise do composto húmico inicial e após a remoção de  $Pb^{2+}$ .

**Figura 17.** Espectro FTIR normalizado para o composto obtido de TCC e LEI. a) Espectro do composto sem remoção; b) Espectro do composto com remoção de  $Pb^{2+}$ .

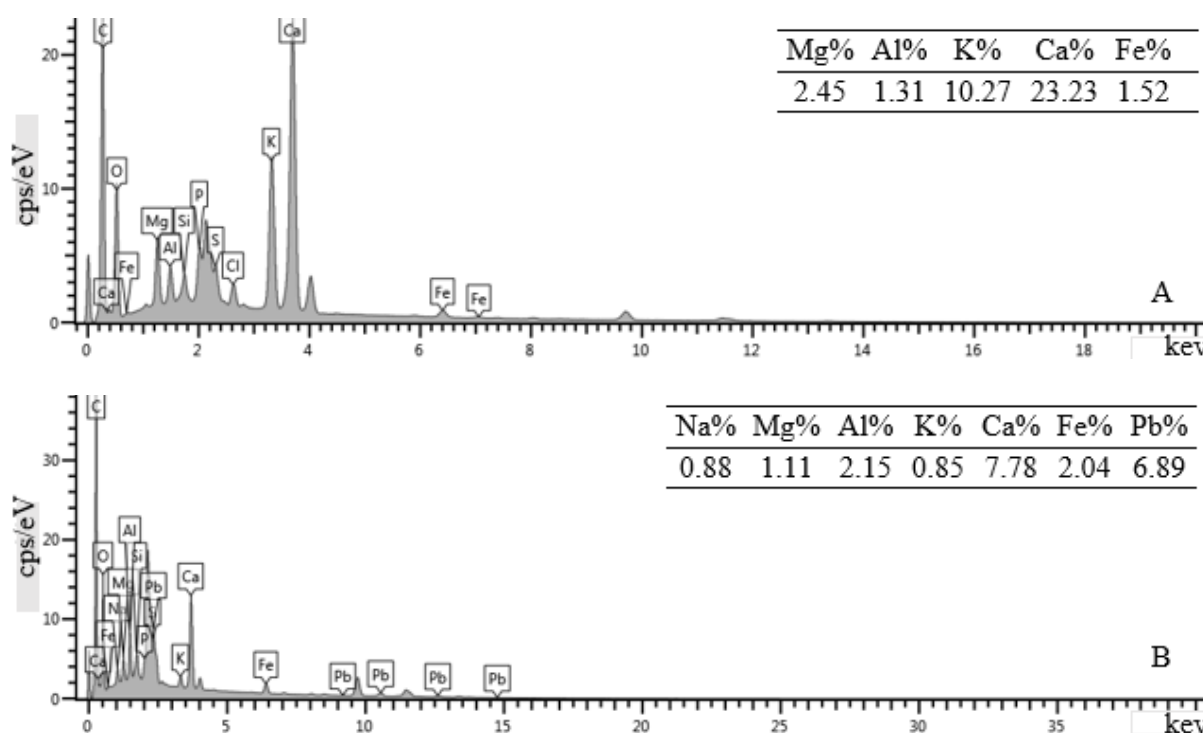


Os resultados de FTIR para o composto húmico obtido de TCC e LEI apresentados na Figura 17(a), mostram uma banda intensa na região em 3489 /cm referente ao estiramento de grupos hidroxila O-H ligados em hidrogênio de álcoois, fenóis e ácidos orgânicos (AMIR et al., 2010), e um pico em 2930 /cm de estiramento C-H de grupos metileno, metila e metoxi (AHMAD et al., 2017). Bandas em ~1654 /cm são correspondentes a vibrações C=O e COO<sup>-</sup> de grupos amidas e cetonas (ALI et al., 2012). Bandas em 1378 e 1008 /cm correspondem a estiramentos C=C de componentes aromáticos, e grupos carbonílicos O-CH<sub>3</sub> e C-OH respectivamente. O pico localizado ~1032 /cm é atribuído ao estiramento C-O de polissacarídeo, estiramento assimétrico de Si - O de silicato (AHMAD et al., 2017; ALI et al., 2012), e também -C-O-C de carboidratos e éteres aromáticos (AMIR et al., 2010). Além disso, foi observado um pico em ~850 /cm, que corresponde algumas ligações de metal-halogênio (ALI et al., 2012), dobramento P-H de fosfinas e estiramento P-O em ésteres de fosfato. Após a remoção de  $Pb^{2+}$  no material, pode ser observado uma menor intensidade de banda na região de 3489 /cm sugerindo que o  $Pb^{2+}$  pode ter se ligado à grupamentos -OH. A diminuição do pico ~1700 /cm aponta para redução de ácido carboxílico não ionizado (CARRASQUERO-DURÁN; FLORES, 2009a), o que sugere a produção de ânions

carboxílatos, e posterior complexação do  $\text{Pb}^{2+}$  (HE et al., 2017). Além disso, houve um declínio na região em 2930 e 870  $\text{cm}^{-1}$ , a qual pode estar relacionada à adsorção do  $\text{Pb}^{2+}$  em componentes alifáticos e à grupos carbonílicos respectivamente.

Os espectros de EDX do composto húmico e a fração de metais em percentual antes e depois da remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  são mostrados nas Figuras 18A e 18B.

**Figura 18.** Espectros de EDX do composto húmico e suas respectivas frações de metais em percentual: (A) composto húmico antes da remoção; (B) composto húmico após remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ .



Os resultados de EDX da Figura 18A mostram que o composto inicialmente não apresenta  $\text{Pb}^{2+}$ . Entretanto, após o processo de remoção é possível verificar a presença de  $\text{Pb}^{2+}$  no composto como mostra a Figura 18B, o que demonstra que adsorção foi efetiva. Além da complexação do  $\text{Pb}^{2+}$  em grupamentos oxigenados, há também a possibilidade de ter ocorrido um mecanismo de troca iônica entre o  $\text{Pb}^{2+}$  e os cátions  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{+2}$  que diminuíram de 10,27 para 0,85% e de 23,23 para 7,78%, respectivamente.

O composto húmico apresenta diferentes grupos funcionais ionizados, tais como: carboxila, fenólica, carbonila e nitrogenada. Além disso, a presença de sítios hidrofóbicos e hidrofílicos na estrutura do composto húmico apresentam propriedades complexantes e disponibilidade para que ocorra troca iônica (ZITTEL et al., 2018b).

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (BET) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são do tipo Van der Waals, e que a adsorção não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), os poros podem ser classificados de acordo com seu diâmetro em macroporos (>50 nm), mesoporos (2-50 nm) e microporos (< 2 nm). Um material com grande área superficial não implica que toda esta área está disponível para adsorção; por exemplo, fatores como impedimento estérico e sítio não específico para o adsorvato podem ser limitantes para o uso do material (NASCIMENTO et al., 2014).

Os resultados referentes a área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) foram afetados pelo processo de adsorção. De acordo com o BET o material CH pode ser classificado como mesoporoso (diâmetro 3,326 nm). A área de superfície BET do composto húmico diminuiu de 20,62 para 19,48 m<sup>2</sup>/g quando Pb<sup>2+</sup> foi adsorvido. O volume de poros também foi reduzido de 0,0223 para 0,0209 mL/g, indicando possível mecanismo de quimiossorção. Por outro lado, o diâmetro do poro teve um aumento pouco significativo (de 3,326 para 3,337 nm), porque o Pb<sup>2+</sup> bloqueou os microporos e aumentou a distribuição média do tamanho dos poros. Comportamento semelhante foi obtido no estudo de He et al., (2017), em que a adsorção de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Tetraciclina alterou a área superficial e volume de poros do vermicomposto. Inicialmente o vermicomposto apresentava área superficial 37,269 m<sup>2</sup>/g, volume total de poros 0,088 mL/g e diâmetro de poro 8,108 nm. Após adsorção conjunta de metais-Tetraciclina, a área superficial diminuiu para 12,547 m<sup>2</sup>/g e volume de poros foi reduzido para 0,060 mL/g, justificando que as moléculas de adsorvato inibiram a adsorção de gás N<sub>2</sub>, e apenas parte da porosidade interlamelar foi acessível. Houve um aumento no diâmetro do poro (de 8,108 para 9,287 nm) na adsorção conjunta de moléculas de Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Tetraciclina.

A análise conjunta dos dados mostrou que o composto húmico produzido a partir do tratamento de LEI e TCC foi eficiente em adsorver Pb<sup>2+</sup>.

#### *Teste de lixiviação*

Após estabelecer a condição ótima dos parâmetros de adsorção, secou-se o material contaminado e realizou-se o teste de lixiviação nessa condição. A concentração de Pb<sup>2+</sup> obtido no ensaio de lixiviação foi 0,5 mg L<sup>-1</sup>, estando de acordo com a NBR 10004:2004 que

estabelece como limite máximo a concentração de  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Pb}^{2+}$  no extrato lixiviado. Pode-se dizer que a taxa de migração do  $\text{Pb}^{2+}$  adsorvido no composto húmico para soluções aquosas é baixa ( $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ ).

Quando um resíduo, tratado ou não, é colocado em contato com um solvente, água por exemplo, parte de seus constituintes são dissolvidos e este processo é chamado de lixiviação. Os testes de lixiviação desempenham um papel importante na caracterização de resíduos, particularmente em relação à avaliação de seus impactos ambientais reais e potenciais. Eles são utilizados para estimar a estabilidade química dos resíduos quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de mobilização ou de disponibilidade dos constituintes. Do mesmo modo, eles podem servir para modelar a migração de um contaminante de uma matriz sólida para o meio ambiente em condições reais (CAUDURO, 2003).

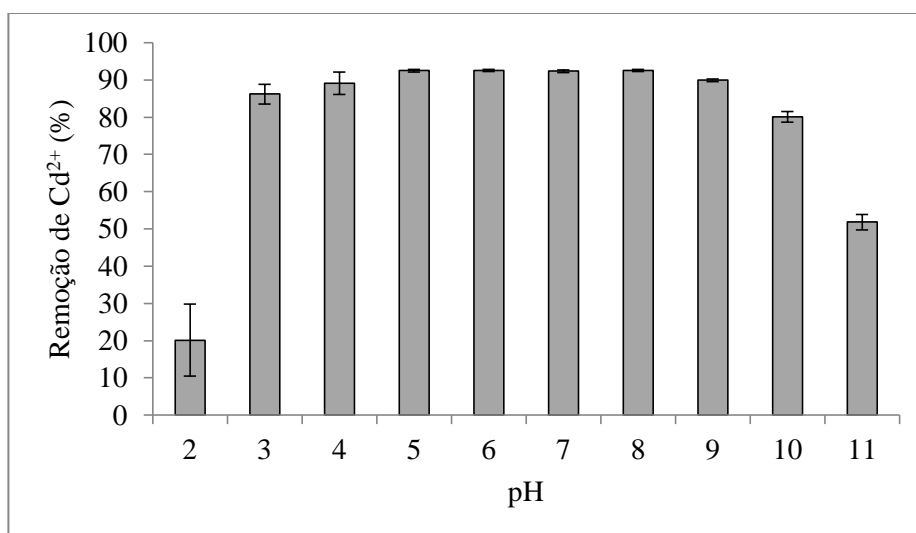
## 5.2.2 Estudo de remoção do Cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ )

### 5.2.2.1 Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção

#### Efeito do pH

Neste estudo a remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  utilizando o composto húmico foi avaliado em função da variação do pH como mostra a Figura 19.

**Figura 19-** Efeito do pH na eficiência de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . Condições:  $\text{Cd}^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; Composto húmico =  $5,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $t = 1440 \text{ min}$ ; pH entre 2,0 e 11,0 (média  $\pm$  DP,  $n = 3$ )



A Figura 19 mostra um aumento significativo na porcentagem de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de 20,1 para 86,2% quando o pH aumenta de 2,0 para 3,0. Um declínio na remoção em menores

valores de pH pode ser atribuído à presença de íons  $H^+$  na solução, que competem com  $Cd^{2+}$  em sítios ativos contendo grupos funcionais do adsorvente. Isso resulta em uma repulsão dos cátions na interface do material, levando a uma redução na capacidade de ligação do metal ao adsorvente (AHMAD et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017; SARAEIAN et al., 2018).

A remoção máxima de  $Cd^{2+}$  na solução foi alcançada entre o pH 5,0 e 8,0 com 92% de eficiência. Quando se aumenta o pH da solução acima de 3,0, os grupos funcionais da superfície (carboxila, hidroxila) tendem a sofrer desprotonação, o que libera sítios ativos para adsorver metais, resultando em melhores porcentagens de remoção (SARAEIAN et al., 2018).

A presença de diferentes grupos funcionais influencia a remoção de  $Cd^{2+}$  na superfície do composto húmico. De acordo com estudos de Zittel et al., (2018a, 2018b) o composto húmico obtido de TCC e LEI apresentaram grande quantidade de grupos hidroxila ( $-OH$ ), carboxila ( $-COOH$ ,  $-COOCH_3$ ), C – H metila, C-O que podem estar envolvidos na remoção de  $Cd^{2+}$ . Pesquisas mostraram que a forma iônica do grupo funcional carboxílico ( $-COO^-$ ) é responsável pela maior adsorção de metais entre o pH de 4,0 e 6,0 em biomateriais, tais como plantas e subprodutos agrícolas (HANIF et al., 2007; REDDY et al., 2012).

Em condições de pH acima de 9,0 é observado uma redução na eficiência de remoção  $Cd^{2+}$ . Isso pode ser explicado porque em valores acima do pH 9,0 o hidróxido de cádmio  $Cd(OH)_2$  torna-se majoritário reduzindo a disponibilidade de íons  $Cd^{2+}$  em solução (SARAEIAN et al., 2018).

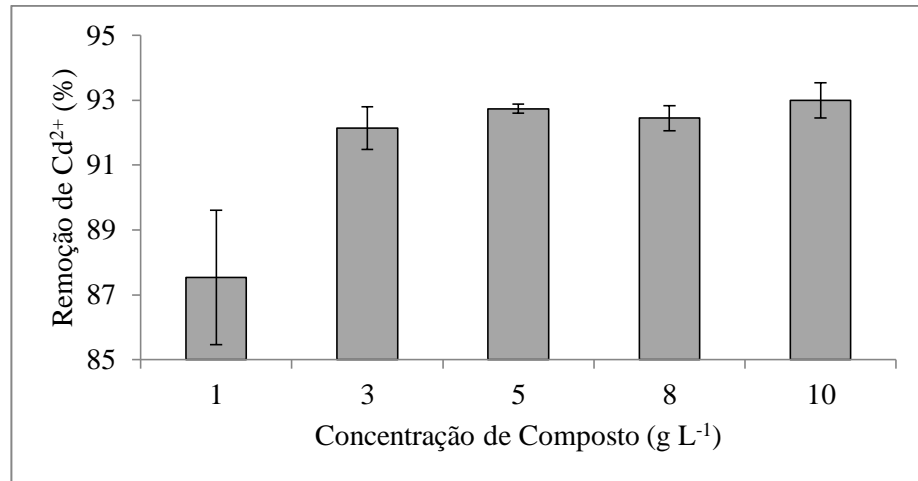
Ahmad et al. (2017) relatam que cada material tem seu próprio valor de pH para remoção máxima de metais em soluções aquosas, sendo assim, a etapa de otimização de pH deve ser testada antes de utilizar o material como adsorvente. Isso corrobora com os dados da presente pesquisa, pois a remoção máxima de 92% foi encontrada entre o pH 5,0 e 8,0, o pH 5,0 foi escolhido como ótimo para etapas posteriores, visto que há diversos trabalhos na literatura que abordam esse mesmo pH como ótimo, e normalmente águas residuais são encontradas em condições similares (BASU; GUHA; RAY, 2017; LIMA et al., 2018; SARAEIAN et al., 2018).

### **Efeito da concentração de composto húmico**

A Figura 20 mostra o efeito da concentração do composto húmico no processo de remoção de  $Cd^{2+}$ .



**Figura 20** - Efeito da concentração de composto na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . Concentração de composto entre 1,0 e 10,0  $\text{g L}^{-1}$ ;  $\text{pH} = 5,0$ ;  $t = 1440 \text{ min}$ ;  $\text{Cd}^{2+} = 20,0 \text{ mg L}^{-1}$  (média  $\pm$  DP,  $n = 3$ )

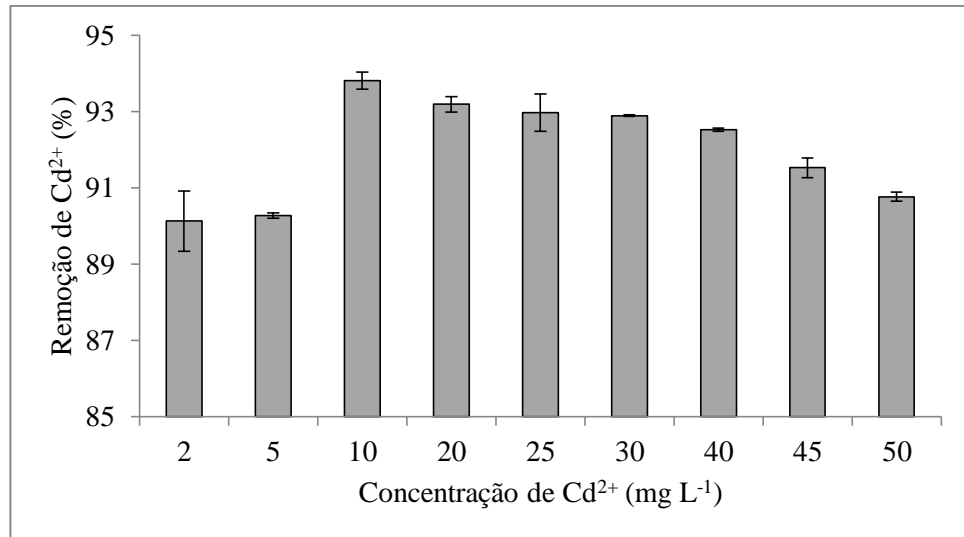


É possível observar na Figura 20 um aumento da remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  de 87,5 para 92,1%, quando a concentração do composto húmico aumenta de 1,0 para 3,0  $\text{g L}^{-1}$ . Isto pode ocorrer devido à maior disponibilidade de sítios disponíveis para adsorção (GARG et al., 2007). O aumento na concentração de composto acima 5,0  $\text{g L}^{-1}$  não melhora o processo de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ , provavelmente devido à saturação dos sítios disponíveis para interação do composto com o  $\text{Cd}^{2+}$  em função da concentração fixa em 20,0  $\text{mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ . Resultados semelhantes foram obtidos por Seremeta et al (2019) que aplicou o composto húmico de TCC e LEI na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ , e obteve o valor de 3,0  $\text{g L}^{-1}$  na concentração de composto como limitante para adsorção.

### Efeito da concentração de $\text{Cd}^{2+}$

O efeito da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  no processo de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  é apresentado na Figura 21.

**Figura 21** - Efeito da concentração de  $\text{Cd}^{2+}$ . ( $\text{Cd}^{2+}$  = 2,0 a 50,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0; t = 1440 min; composto húmico = 3,0  $\text{g L}^{-1}$ ).



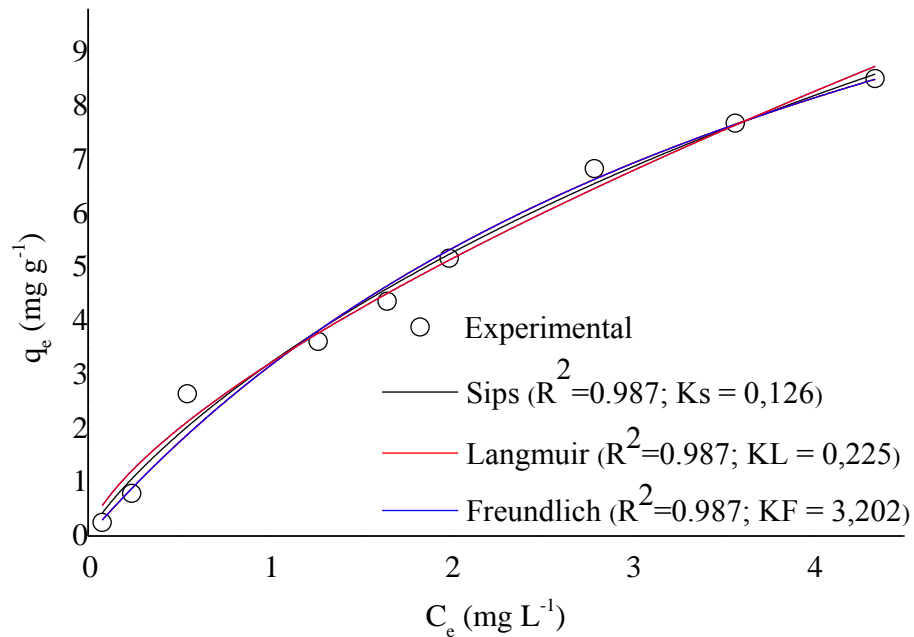
Pode-se notar na Figura 21 que um aumento na concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  de 2,0  $\text{mg L}^{-1}$  para 10,0  $\text{mg L}^{-1}$  resultou num aumento no percentual de remoção de 90 para 94%. Concentrações mais elevadas do metal não acarretou um aumento da remoção do mesmo, provavelmente porque alcançou o equilíbrio devido à saturação dos sítios ativos do composto (BASU; GUHA; RAY, 2017).

Lima et al (2018) avaliaram o uso de compostos orgânicos derivados de resíduos sólidos urbanos para adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ . A remoção máxima obtida no estudo foi de 89,8% utilizando o composto denominado WC, em que os autores relatam estar associado a alta presença de grupamento carboxila, amina ou grupos hidroxílicos fenólicos na superfície. Estes autores associaram a propriedade de adsorção do material a formação de complexos com metal, além de apresentar características como capacidade de troca catiônica (CTC) ( $340 \text{ mmol kg}^{-1}$ ), razão C/N, entre outras propriedades que podem interferir com os potenciais de adsorção. Em contrapartida, o composto produzido a partir de TCC e LEI apresentou uma remoção máxima de  $\text{Cd}^{2+}$  de 92%, o que pode estar relacionado presença de estruturas aromáticas condensadas substituídos com nitrogênio ou oxigênio. Além disso grupamentos carbonilas, ácidos carboxílicos, ésteres ou amidas que são capazes de compartilhar elétrons com íons metálicos presentes neste tipo de material (SEREMETA et al., 2019; ZITTEL et al., 2018b).

#### *Modelos de isotermas de adsorção para composto húmico*

Para avaliar o comportamento de adsorção do composto, os dados experimentais foram analisados de acordo com os modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich e Sips como mostra a Figura 22.

**Figura 22** - Isotermas de adsorção de equilíbrio para  $\text{Cd}^{2+}$ . Concentração de composto húmico =  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{Cd}^{2+} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ ; pH = 5,0; t = 1440 min.



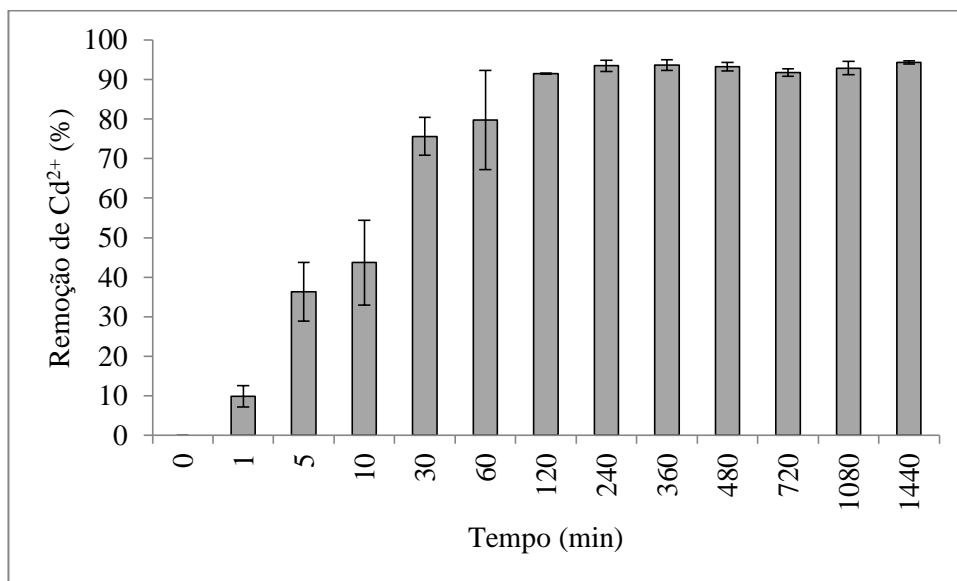
Os parâmetros de adsorção foram obtidos a partir dos dados experimentais adequando-os aos diferentes modelos. O valor do coeficiente de correlação não se demonstrou determinante para representar o comportamento de adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no composto, pois os três modelos avaliados apresentaram o mesmo valor de  $R^2 = 0,987$ . Sendo assim, é necessário comparar os valores de capacidade máxima de adsorção ( $Q_{\max}$ ), os quais foram calculados pelos modelos de Langmuir e Sips, e obteve-se respectivamente  $17,188$  e  $28,546 \text{ mg g}^{-1}$  de composto húmico. Além disso, a literatura relata que quanto menor o valor da constante ( $K_L$ ,  $K_F$ ,  $K_S$ ) maior é a correlação existente entre o metal com o composto (AHMAD et al., 2017). Desta maneira, o modelo de Sips pode descrever de maneira mais adequada os dados experimentais obtidos, sugerindo que a adsorção ocorre em sítios ativos heterogêneos (LOPEZ-SOTELO et al., 2017). Isso porque há uma forte interação do metal com o adsorvente apresentando  $K_S = 0,126$  e a saturação ocorre com  $28,546 \text{ mg}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvidos no composto húmico. Em um estudo comparativo, Ahmad et al. (2017), avaliaram a aplicação de composto derivado de frutas e vegetais na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ , e os resultados mostraram que o modelo isotérmico foi melhor descrito por Langmuir, relatando que a adsorção máxima foi de  $6,35 \text{ mg g}^{-1}$  e houve forte correlação do  $\text{Cd}^{2+}$  com o composto apresentando  $K_L = 0,16 \text{ mg L}^{-1}$ . O modelo de Langmuir baseia-se em uma adsorção em monocamada sobre uma superfície, e encontra uma adsorção máxima de acordo com a saturação dos sítios pelo adsorvato (ALOMÁ et al., 2012; DAS; GUHA, 2007). Já o modelo de Sips sugere um número infinito de sítios de ligação e adsorção, o que descreve um modelo em multicamadas

(AYAWEI; EBELEGI; WANKASI, 2017; FOO; HAMEED, 2010). Com base nos resultados, pode-se concluir que o composto húmico obtido de TCC e LEI apresenta alta capacidade de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  podendo estar relacionado à presença de estruturas aromáticas condensadas conjugadas, e substituídos por nitrogênio, oxigênio e carbono que são capazes de trocar e compartilhar elétrons com íons metálicos, podendo ser um material promissor na adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  (SEREMETA et al., 2019; ZITTEL et al., 2018b).

#### *Modelos cinéticos de adsorção para composto húmico*

A Figura 23 mostra os resultados de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  a partir dos resultados do efeito do tempo de contato.

**Figura 23** - Efeito do tempo de contato no processo de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . Tempo: 0 to 1440 min, pH = 5,0; composto húmico =  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\text{Cd}^{2+} = 10,0 \text{ mg L}^{-1}$ .

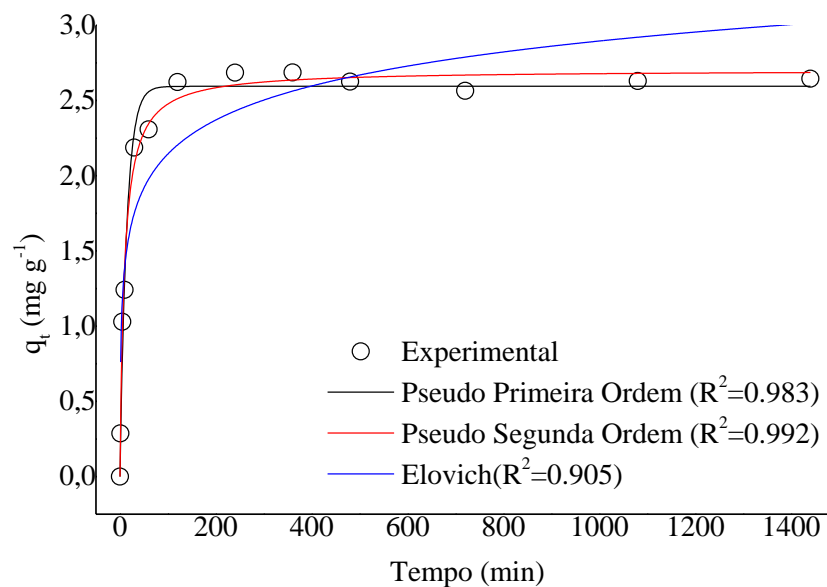


É possível observar na Figura 23 que o processo de remoção foi de 10% de  $\text{Cd}^{2+}$  adsorvido no primeiro minuto de contato com o composto húmico. Com o passar do tempo, houve um aumento acentuado na remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ , até atingir o equilíbrio em 120 min, com porcentagens de remoção próximas de 92%. Nos estágios iniciais, a remoção ocorre rapidamente devido à disponibilidade de um grande número de sítios ativos na superfície adsorvente. Nesta fase, pode-se supor que ocorra adsorção passiva do  $\text{Cd}^{2+}$  por meio de adsorção física na superfície do composto ou troca iônica com os outros íons presentes no adsorvente (AHMAD et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017; REDDY et al., 2012; SAEED; IQBAL; AKHTAR, 2005). Ahmad et al. (2017), relataram que um tempo de contato de 19 horas é necessário para atingir o máximo de remoção (99%) de  $\text{Cd}^{2+}$  com o composto

derivado de frutas e vegetais em reator. Em contrapartida, os resultados do presente estudo indicam que o tempo de contato de 2 h é necessário para obter a máxima remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ , mantendo todos os outros fatores no nível ótimo. Isso indica que o equilíbrio é estabelecido em um tempo relativamente menor quando comparado a outros materiais.

Para avaliar os dados experimentais, os modelos cinéticos foram investigados, entre eles os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich, como mostra a Figura 24.

**Figura 24** - Modelos cinéticos usados para avaliar o efeito do tempo no processo de adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$ .

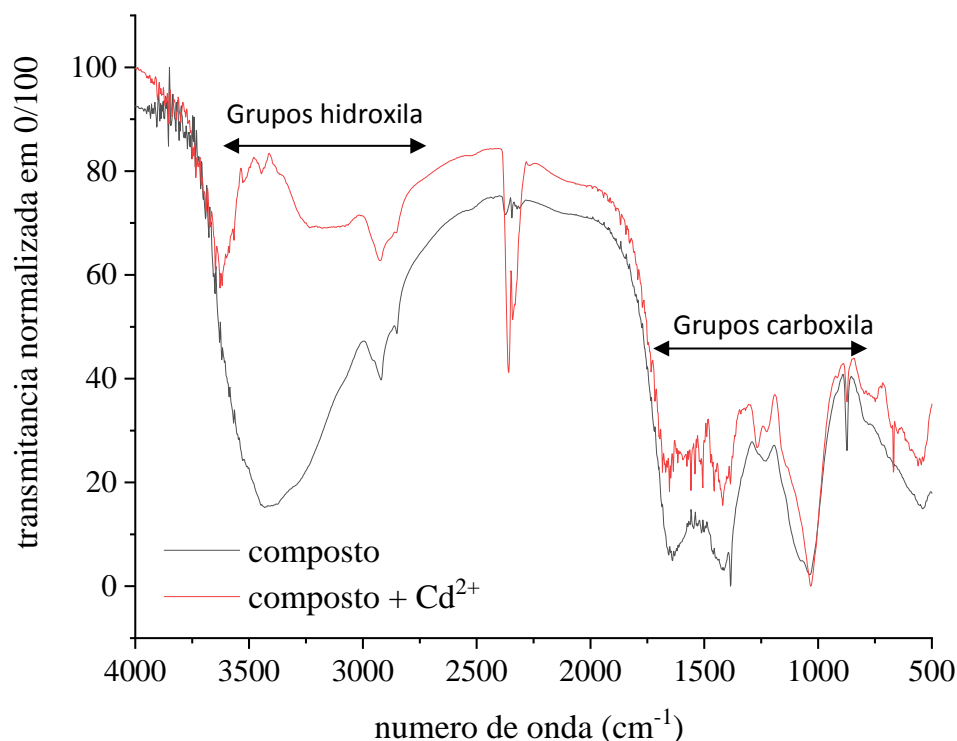


A Figura 24 mostra que os dados experimentais que melhor representaram a cinética de adsorção do  $\text{Cd}^{2+}$  no composto foi o modelo de pseudo segunda ordem, por apresentar um valor do coeficiente de correlação de 0,992. O modelo de pseudo primeira ordem apresentou o do coeficiente de correlação de 0,983 enquanto o valor obtido no modelo de Elovich foi de 0,905. Além disso, quando se estuda a cinética de equilíbrio utilizando  $10 \text{ mg L}^{-1}$  de  $\text{Cd}^{2+}$ , é possível verificar que a concentração no equilíbrio obtida experimentalmente foi de  $2,684 \text{ mg g}^{-1}$ , e os modelos matemáticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, e Elovich indicaram concentrações no equilíbrio de 2,594, 2,703 e  $2,334 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Isso indica que os dados foram mais bem esclarecidos pelo modelo de pseudo segunda ordem. Este modelo indica que ocorre a predominância de adsorção química com compartilhamento ou troca de elétrons entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e o adsorvente (BASU; GUHA; RAY, 2017).

### 5.2.2.2 Caracterização do material antes e após remoção dos metais

A Figura 25 mostra o resultado de FTIR antes e após remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ .

**Figura 25.** Espectro FTIR normalizado para o composto húmico obtido de TCC e LEI. Em preto está representado o espectro do composto húmico sem remoção e em vermelho o espectro do composto húmico com remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ .



O espectro FTIR é observado com vários picos, demonstrando a natureza complexa da amostra examinada, com a presença de diferentes grupos funcionais no composto, tais como carboxila, hidroxila e amina (BASU; GUHA; RAY, 2017). Após o processo de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$  algumas alterações no espectro de FTIR da Figura 25 foram perceptíveis. A banda entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  foi minimizada, o que significa a interação do grupo hidroxila na ligação do  $\text{Cd}^{2+}$ . Um declínio na região de 2930, 1024 e 870  $\text{cm}^{-1}$ , pode estar relacionado à adsorção de  $\text{Cd}^{2+}$  em grupamentos alifáticos e carbonílicos. Uma redução nos picos entre 1380-1600  $\text{cm}^{-1}$  sugerem a participação do grupo carboxila no processo de ligações coordenadas com o metal (BASU; GUHA; RAY, 2017; CARRASQUERO-DURÁN; FLORES, 2009b; HE et al., 2017).

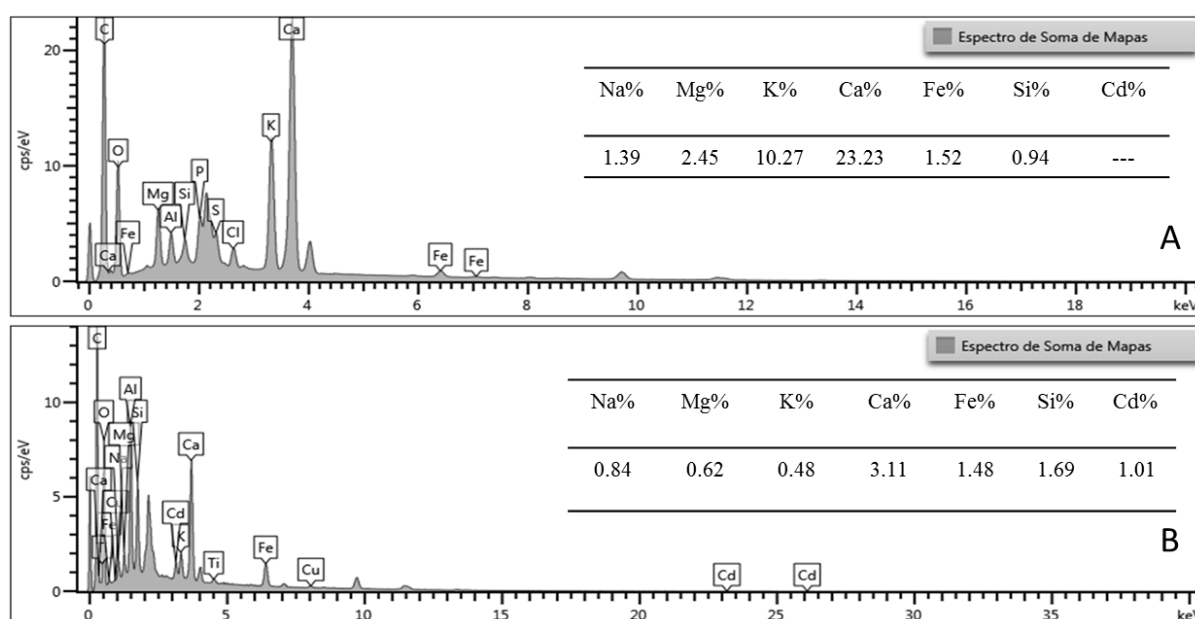
Em estudo utilizando composto húmico de TCC e LEI na remoção de  $\text{Pb}^{2+}$  (SEREMETA et al., 2019) verificou-se que os grupamentos carboxílicos e carbonílicos são os principais grupos responsáveis pela ligação coordenada do metal ao adsorvente. No presente estudo utilizando o mesmo composto, porém com o metal  $\text{Cd}^{2+}$  é possível notar a maior

participação do grupamento hidroxila no processo de remoção. Isso pode ser explicado porque o  $Pb^{+2}$  apresenta 132 pm de raio iônico, e tende a se complexar com grupamentos mais volumosos como  $COO^-$  e  $C=O$ . Já o  $Cd^{+2}$  possui um raio iônico menor (103 pm) e a formação de ligações coordenadas com grupamentos menos volumosos e com menor impedimento estérico como a  $OH^-$  é favorecida (DEAN, 1999). Outra evidência foi observada pela isoterma de pseudo segunda ordem que sugere um possível mecanismo de remoção por adsorção química. Para o modelo previsto de pseudo segunda ordem, sugere-se que a remoção ocorra preferencialmente por compartilhamento ou troca de elétrons entre íons  $Cd^{2+}$  e os sítios de ligação presentes na superfície do material (SARAEIAN et al., 2018). De acordo com Pandey et al. (2000), ocorre a participação simultânea de grupamentos hidroxilas fenólicas e ácidos carboxílicos nas interações de ácidos húmicos com íons metálicos.

Ahmad et al. (2017), avaliaram a aplicação de composto derivado de frutas e vegetais na adsorção de  $Cd^{2+}$ , de solução aquosa, os resultados de FTIR indicaram a presença de grupos hidroxila e carboxila no composto em estudo, e que esses grupos podem estar envolvidos na biossorção de  $Cd^{2+}$  através de mecanismos de troca iônica e complexação.

Os elementos presentes no composto em estudo podem ser investigados por análise de EDX (ASUQUO et al., 2017; ASUQUO; MARTIN, 2016; JEON, 2018), como mostra a Figura 26.

**Figura 26** - Espectro EDX do composto húmico: A: antes da remoção, B: após remoção de  $Cd^{2+}$ .



Os resultados do EDX mostraram que inicialmente não foi verificada a presença de  $Cd^{2+}$  no composto, Fig 26A. Entretanto, após realizar o processo de remoção, verificou-se a

presença de  $\text{Cd}^{2+}$ , Fig 26B, confirmando remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . Além das ligações coordenadas de  $\text{Cd}^{2+}$  em grupos de oxigênio (carbonila, carboxila, hidroxila), é possível propor um mecanismo de troca catiônica entre o  $\text{Cd}^{2+}$  e os cátions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  que tiveram uma redução em seus percentuais de 2,45 para 0,62%, 10,27 para 0,48% e 23,23 para 3,11%, respectivamente.

Os resultados referentes a área superficial, volume e diâmetro de poros obtidos por Brunauer-Emmett-Teller (BET) foram afetados pelo processo de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . A área de superfície BET do composto húmico diminuiu de 20,62 para 17,92  $\text{m}^2/\text{g}$  quando  $\text{Cd}^{2+}$  foi adsorvido. O volume de poros também foi reduzido de 0,0223 para 0,0201  $\text{mL/g}$ , indicando possível mecanismo de quimiossorção. Por outro lado, o diâmetro do poro teve um aumento pouco significativo (de 3,326 para 3,332 nm), porque o  $\text{Cd}^{2+}$  bloqueou os microporos e aumentou a distribuição média do tamanho dos poros. De acordo com MORAIS, (2007) o processo de adsorção comumente está envolvido com materiais porosos. O mecanismo de adsorção em microporos é diferente do que ocorre em poros maiores (meso e macroporos). Em microporos a adsorção ocorre por preenchimento, sendo o volume do poro o principal fator limitante. Nos mesoporos, a adsorção em mono e multicamadas ocorre na superfície de suas paredes, completando-se com o preenchimento por condensação do adsorvato por capilaridade. Como a adsorção em mesoporos ocorre na superfície das paredes, não foi observado uma diferença significativa nos diâmetros dos poros.

A análise conjunta dos dados mostrou que o composto húmico produzido a partir do tratamento de LEI e TCC foi eficiente em adsorver  $\text{Cd}^{2+}$ .

#### *Teste de lixiviação*

O estudo de lixiviação foi realizado nas condições ótimas de remoção de  $\text{Cd}^{2+}$ . A concentração de  $\text{Cd}^{2+}$  obtido no ensaio de lixiviação foi 0,27  $\text{mg L}^{-1}$ , estando de acordo com a NBR 10004:2004 que estabelece como limite máximo a concentração de 0,5  $\text{mg L}^{-1}$  de Cd no extrato lixiviado. Na condição estudada este metal também apresentou baixa (0,27  $\text{mg L}^{-1}$ ) taxa de migração do composto para soluções aquosas.

### 5.2.3 Estudo de remoção do Cromo total (Cr total)

#### *5.2.3.1 Otimização dos parâmetros que influenciam a adsorção*

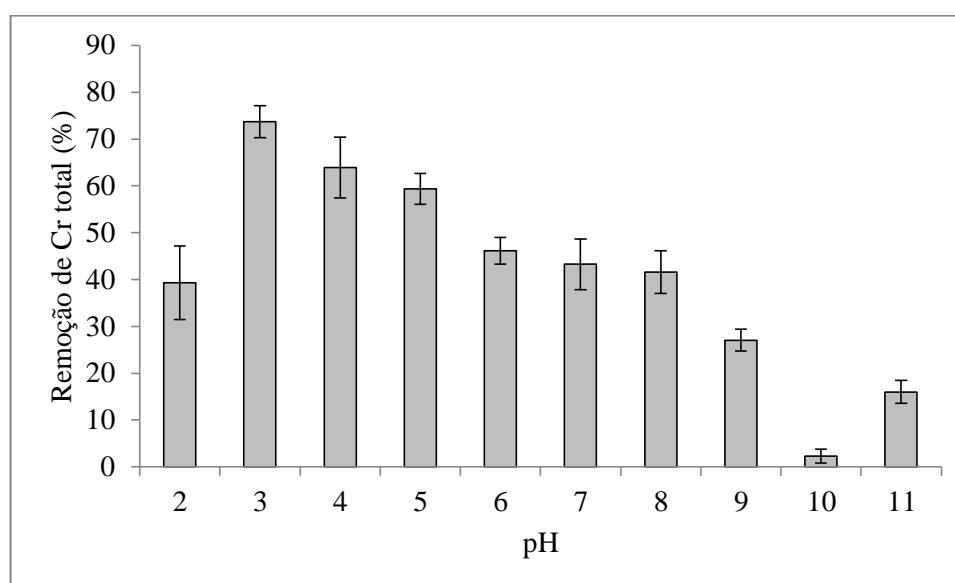
#### **Efeito do pH**

A dependência do pH na retenção de metais está relacionado com a química dos metais em solução, bem como as propriedades ácido-base de vários grupos funcionais



presentes na estrutura dos compostos húmicos (BOTERO et al., 2014; BAHEMMAT; FARAHBAKHS; KIANIRAD, 2016; LOPEZ-SOTELO et al., 2017). Dentre os grupos funcionais capazes de realizar a remoção de cromo tem-se carboxilas, aminas, alcoóis, fenóis, hidroxilas além de sítios hidrofóbicos e hidrofílicos (KLUCAKOVA; VEZNÍKOVA, 2017). Visto que, no meio ambiente e na legislação CONAMA 357, são encontrados teores em relação ao Cr total, ou seja, as duas espécies químicas do Cr - (Cr(III) e Cr(VI)) podem existir, sendo assim, não foi realizada a especiação de Cr nos estudos de remoção. Os resultados para remoção de Cr total em função da variação do pH são apresentados na Figura 27.

**Figura 27**-Efeito do pH na eficiência de remoção de Cr total. Condições: Cr=20,0 mg L<sup>-1</sup>; composto húmico= 5,0 g L<sup>-1</sup>; t= 1440 min; pH entre 2,0 a 11,0. (Media ±SD, n=3)



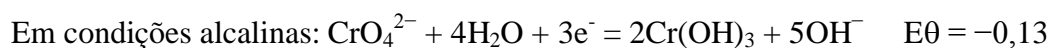
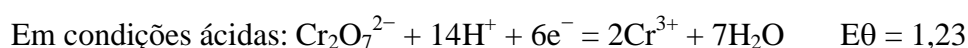
Como pode ser observado na Figura 27, a porcentagem de remoção de Cr total aumentou significativamente e alcançou seu máximo (73,7%) quando o pH aumentou de 2,0 para 3,0. Para valores de pH superiores a 4,0 ocorreu um decréscimo na quantidade de metal removido no CH, até alcançar o pH 10,0 onde uma quantidade ínfima de Cr foi adsorvida (2,27%).

Em soluções aquosas, cromo pode ocorrer em uma variedade de formas químicas, como aquo-íons livres, complexos inorgânicos (principalmente com hidróxidos, sulfatos, cloretos) e complexados a ligantes orgânicos (ácidos húmicos e fúlvicos) (Świetlik, 1998). Em pH relativamente elevado (pH 6,5-14) o Cr(VI) encontra-se na forma de cromato (CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), em pH 0,7-6,5 como hidrogeno cromato (HCrO<sub>4</sub><sup>-</sup>) e dicromato (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>), e como ácido crômico (H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>) em pH <0,7. Já o Cr(III) pode existir em solução aquosa como Cr<sup>3+</sup>, espécies hidroxiladas incluindo Cr(OH)<sup>2+</sup>, Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, Cr(OH)<sub>3</sub>, Cr(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cr<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>,

$\text{Cr}_3(\text{OH})_5^{+4}$  e complexados a ligantes mistos, tais como  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^+$ ,  $\text{Cr}(\text{SO}_4)^+$ . Entre pH 0,1 a 4, o cromo trivalente tende a formar complexos com agentes complexantes hexacoordenados tais como a água, amônia, sulfato e ácidos orgânicos. Na faixa de pH entre 4 e 6 tende a formar produtos de hidrólise como  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_2^+$ . A um pH superior a 6, o Cr(III) precipita formando  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$  (ŚWIETLIK, 1998; ScANCAR & MILACIC, 2014; MARKIEWICZ et al., 2015; LI et al., 2017).

Em soluções aquosas, os íons cromo coexistem em diferentes formas aniônicas, como  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ ,  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  do qual predomina o  $\text{HCrO}_4^-$ . O efeito favorável em pH ácido pode ser atribuído ao excesso de íons  $\text{H}^+$  na solução que facilitam a difusão e consequente adsorção dos íons hidrogeno cromato ( $\text{HCrO}_4^-$ ) na superfície do adsorvente, visto que essa é a forma predominante de Cr entre pH 1,0 e 4,0. A redução da remoção de cromo resultante do aumento do pH da solução pode ser explicada pela abundância de íons  $\text{OH}^-$  em solução, que por sua vez podem competir com os íons de cromato e hidrogeno cromato pelos sítios de adsorção. Como resultado, ocorre um fenômeno de repulsão eletrostática apresentando menores percentuais de remoção (LABIED et al., 2018; YANG et al., 2018).

Resultados semelhantes foram obtidos no trabalho de Chen; Dou; Xu, (2017) que aplicaram a biomassa de composto de lodo de esgoto na remoção de  $\text{Cr}^{6+}$ . Os maiores percentuais de remoção de Cr (99%) foram obtidos na faixa de pH de 2,0 a 4,0. Quando o pH foi superior a 4,0, houve uma redução significativa na capacidade de sorção, cujos resultados foram explanados de acordo com o potencial teórico do eletrodo de redução de  $\text{Cr}^{6+}$  para  $\text{Cr}^{3+}$  em diferentes condições de pH.



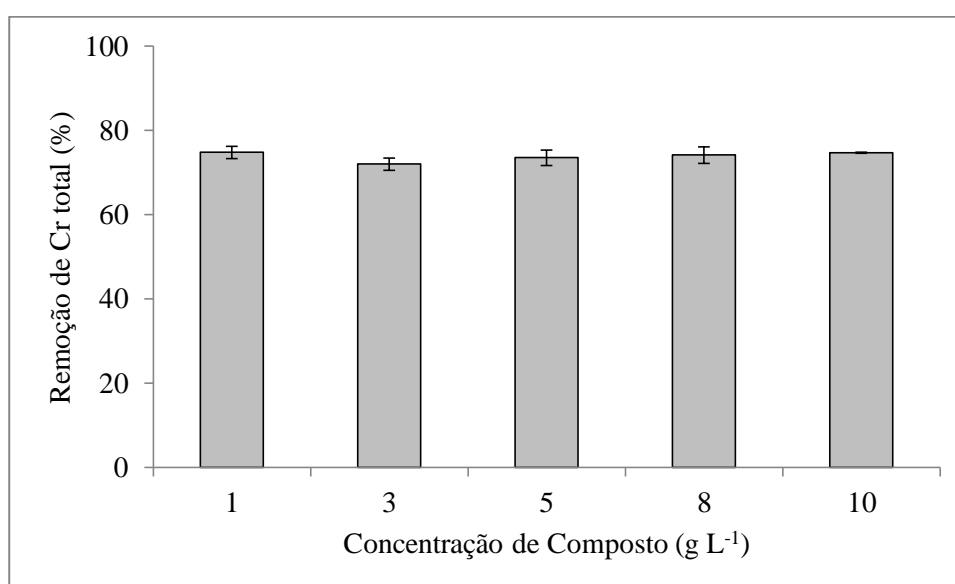
Os autores consideram que em condições ácidas, a quantidade de ânions  $\text{Cr}^{6+}$  adsorvido pela biomassa é o dobro que em condições alcalinas, isso porque em pH mais alto que 6,5, o excesso de  $\text{OH}^-$  pode competir efetivamente com  $\text{CrO}_4^{2-}$  pelos sítios de ligação, resultando em um menor nível de absorção de  $\text{Cr}^{6+}$ . Os autores sugerem que os grupamentos hidroxila, carbonila e metoxi podem estar envolvidos na adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$ .

Ahmad et al., (2017) relatam que cada material tem seu próprio valor de pH para remoção máxima de íons metálicos em soluções aquosas, sendo assim, a etapa de otimização de pH deve ser testada antes de utilizar o material como adsorvente. Como a remoção máxima de 73,7% foi encontrada em pH de 3,0, o mesmo foi escolhido como ótimo para etapas posteriores.

### Efeito da concentração de composto húmico

Outro fator que interfere no processo de remoção dos íons metálicos é a quantidade de adsorvente utilizada, pois influencia na quantidade de sítios ativos presentes e proporciona fenômenos como associação entre as partículas de adsorvente, reduzindo o número de pontos de adsorção. Os resultados para remoção de Cr total em função da variação da concentração de adsorvente são apresentados na Figura 28.

**Figura 28**-Efeito da concentração de adsorvente na eficiência de remoção de Cr total. Condições: pH=3,0; Cr =20,0 mg L<sup>-1</sup>; t= 1440 min; Concentração de composto entre 1,0 e 10,0 g L<sup>-1</sup> (Media ±SD, n=3)

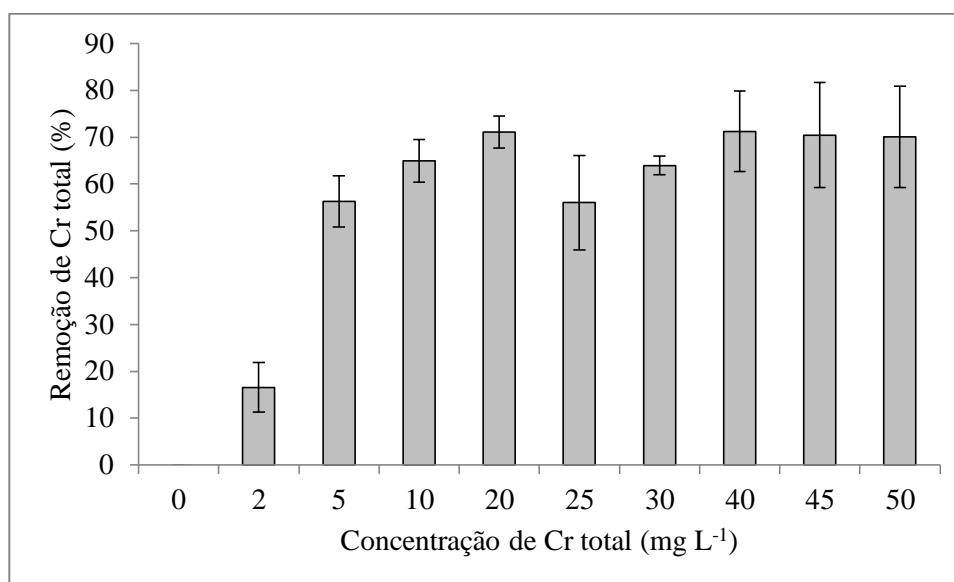


É possível verificar na Figura 28 que a porcentagem de remoção de Cr total não mostrou mudança significativa com um aumento na concentração de adsorvente (~75%). Realizando uma análise de variância (ANOVA) dos dados de remoção de Cr total avaliando as cinco concentrações de composto utilizadas, observou-se que não há diferença significativa nos valores obtidos ( $F_{\text{calculado}} = 3,04 < F_{\text{crítico}} = 5,19$  ( $p_{\text{calculado}} = 0,127 > p_{\text{crítico}} = 0,05$ ) no nível de confiança de 95%). Ou seja, uma concentração de 1,0 g L<sup>-1</sup> de composto já é suficiente para que ocorra um comportamento quantitativo na remoção de Cr total e sature os sítios possíveis de interação. Pensando em uma aplicação real, visto que a concentração 3 g L<sup>-1</sup> foi considerada como ótima na remoção de Pb<sup>+2</sup> e Cd<sup>+2</sup> aplicando composto húmico de TCC e LEI, essa mesma condição foi otimizada e aplicada nos estudos de remoção com Cr total (SEREMETA et al., 2019).

### Efeito da concentração de Cr total

O efeito da concentração de Cr total no processo de remoção de Cr total é apresentado na Figura 29.

**Figura 29** - Efeito da concentração de Cr total (Cr total= 2,0 a 50,0 mg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0; t = 1440 min; composto húmico = 3,0 g L<sup>-1</sup>).



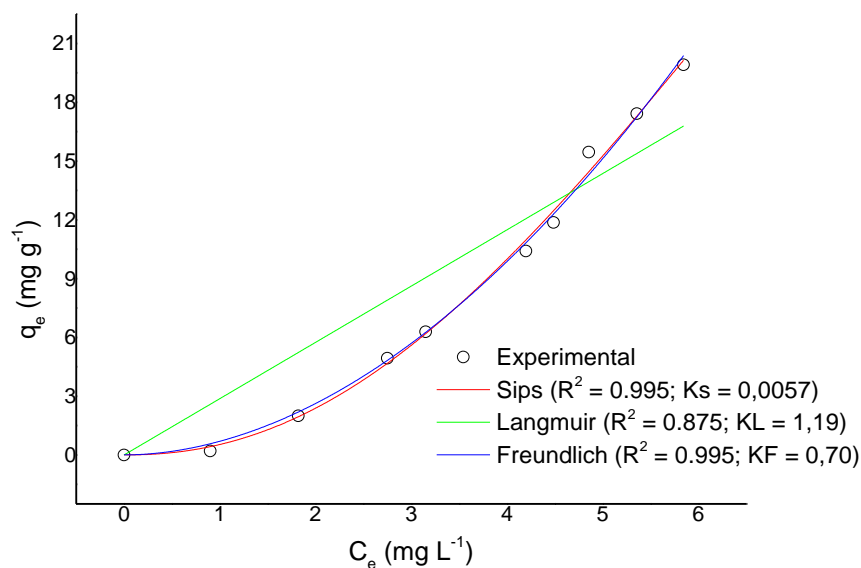
Pode-se notar na Figura 29 que um aumento na concentração de Cr total de 2 mg L<sup>-1</sup> para 20 mg L<sup>-1</sup> resultou num aumento no percentual de remoção de 16,6 para 71,1%. Concentrações mais elevadas do metal não acarretou um aumento da remoção do mesmo, provavelmente porque alcançou o equilíbrio devido à saturação dos sítios ativos do composto húmico (BASU; GUHA; RAY, 2017).

Em um estudo de adsorção de Cr<sup>6+</sup> por carvão ativado obtido a partir do lodo de mandioca, os autores Yang et al., (2018), relataram que a taxa de remoção de Cr diminuiu quando ocorre um aumento na concentração do metal. Os pesquisadores acreditam que quando a concentração do metal é pequena, há um excesso de locais ativos para adsorção (grupamentos funcionais carregados positivamente) e podem adsorver uma quande quantidade de Cr<sup>6+</sup>. Com o aumento da concentração do metal, os sítios ativos da superfície adsorvente tornam-se saturados, resultando em uma taxa de remoção menor.

#### *Modelos de isotermas de adsorção para composto húmico*

Os parâmetros de adsorção foram obtidos a partir dos dados experimentais adequando-os aos diferentes modelos isotérmicos de Langmuir, Freundlich, Sips como mostra a Figura 30.

**Figura 30** - Isotermas de adsorção de equilíbrio para Cr total. Concentração de composto húmico= 3,0 g L<sup>-1</sup>; Cr= 20,0 mg L<sup>-1</sup>; pH = 3,0; t = 1440 min.



O valor do coeficiente de correlação  $R^2$  determina se os resultados experimentais correspondem aos calculados a partir dos modelos isotérmicos. Um baixo valor de  $R^2$  indica um desvio dos dados experimentais em relação aos dados calculados, enquanto um coeficiente com valor próximo de 1 confirma uma correspondência ideal entre esses dois (JEON, 2018). O valor do coeficiente de correlação para os modelos de Freundlich e Sips foram iguais ( $R^2=0,995$ ) e superiores ao de Langmuir ( $R^2=0,875$ ), não podendo ser utilizado como único parâmetro para representar o comportamento de adsorção do Cr total no composto húmico. Visto que no modelo de Freundlich não é possível calcular a capacidade máxima de adsorção ( $Q_{max}$ ), e a literatura relata que quanto menor o valor da constante ( $K_L$ ,  $K_F$ ,  $K_S$ ) maior a correlação existente entre o metal com o composto (Ahmad, et al. 2017), realizou-se a comparação dos valores das constantes obtidas no modelo de Freundlich, Sips e Langmuir em que  $K_F = 0,70$ ;  $K_S = 0,0057$  e  $K_L = 1,19$ . Sendo assim, pode-se dizer que o modelo de Sips descreveu de maneira mais adequada os dados experimentais obtidos, sugerindo que a adsorção ocorre em sítios ativos heterogêneos (LOPEZ-SOTELO et al., 2017), há uma forte interação do metal com o sorvente ( $K_S = 0,0057$ ) e a saturação ocorre com 14,92 mg de Cr total/g de composto.

Em um estudo comparativo, Chen; Dou; Xu, (2017), avaliaram a aplicação de biomassa de composto de lodo de esgoto na adsorção de Cr e os resultados mostraram que o modelo isotérmico para Cr<sup>6+</sup> foi melhor descrito por Langmuir relatando que a adsorção

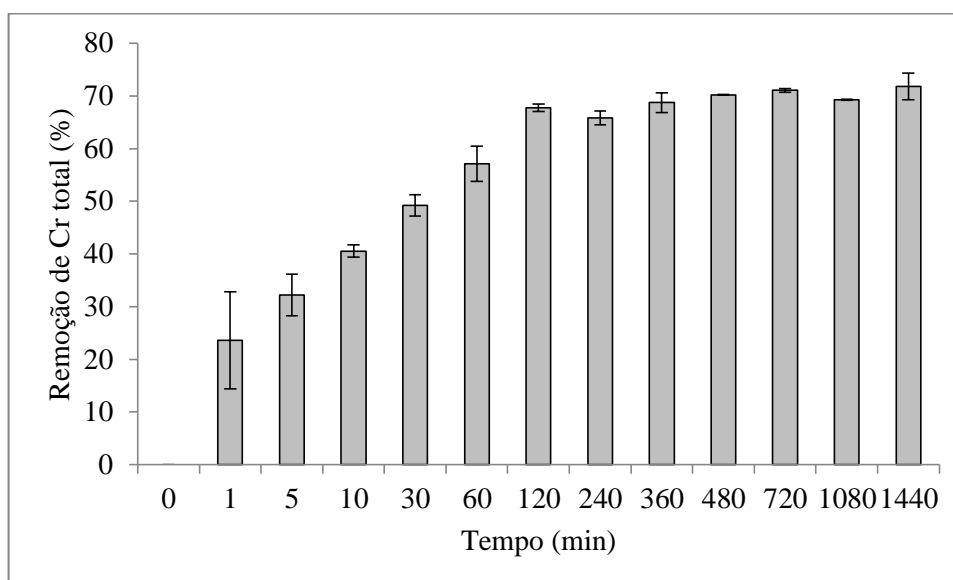
máxima foi de  $Q_{\max} = 1,87$  para  $\text{Cr}^{6+}$  ( $R^2 = 0,982$ ), sugerindo uma adsorção monocamada sem interação entre íons adsorventes e adsorvidos. Enquanto o  $\text{Cr}^{3+}$  foi melhor descrito pelo modelo de Freundlich ( $R^2 = 0,964$ ), indicando a possível sorção multicamada de  $\text{Cr}^{3+}$  na biomassa do composto de lodo de esgoto. A caracterização do processo de adsorção mostrou que a adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  na biomassa do composto de lodo de esgoto é seguida pela redução parcial em  $\text{Cr}^{3+}$  por grupos hidroxila, carboxila e amino existentes na biomassa.

Com base nos resultados, pode-se concluir que o composto húmico obtido de TCC e LEI apresentou alta capacidade de adsorção ( $Q_{\max} = 14,92 \text{ mg g}^{-1}$ ) quando comparada a composto de lodo de esgoto ( $Q_{\max} = 1,87 \text{ mg g}^{-1}$ ), podendo ser um material promissor na adsorção de Cr total.

#### *Modelos cinéticos de adsorção para composto húmico*

A Figura 31 mostra os resultados de remoção de Cr total a partir dos resultados do efeito do tempo de contato.

**Figura 31** - Efeito do tempo de contato no processo de remoção de Cr total. Tempo: 0 a 1440 min, pH = 3,0; composto húmico =  $3,0 \text{ g L}^{-1}$ ; Cr =  $20,0 \text{ mg L}^{-1}$ .



É possível observar na Figura 31 que o processo de remoção começou instantaneamente, em que cerca de 23,6% de Cr total foi adsorvido no primeiro minuto de contato com o composto húmico. Com o passar do tempo, um aumento gradual na sorção de Cr total foi notado, até atingir o equilíbrio em 120 minutos, com porcentagens de remoção chegando a 67,7%. Nos estágios iniciais, a sorção ocorre rapidamente devido à disponibilidade de um grande número de sítios ativos na superfície adsorvente, nesta fase, pode-se contar que ocorre a adsorção passiva do metal por sorção física ou troca iônica com

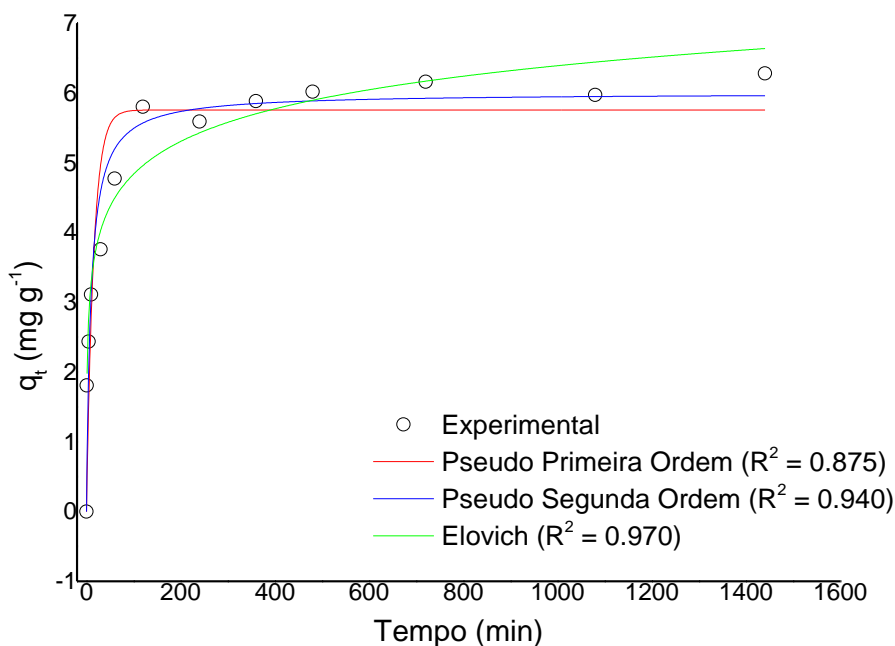
os contra íons presentes no adsorvente (REDDY et al.2012; AHMAD 2017; SAEED et al., 2005; BASU 2017). A ocupação gradual dos sítios, associada à extrema competição entre os íons metálicos residuais, nos locais de ligação, torna a taxa de adsorção lenta na fase posterior do fenômeno de sorção. Esta tendência de duas fases na cinética de sorção também tem sido relatado na literatura por vários estudos (AHMAD et al., 2017; BASU; GUHA; RAY, 2017; REDDY et al., 2012; SAEED; IQBAL; AKHTAR, 2005).

Chen; Dou; Xu, (2017) relataram que a taxa de remoção de  $\text{Cr}^{6+}$  foi muito rápida durante as primeiras 24 h alcançando 75% de remoção, mas o tempo de contato necessário para atingir o equilíbrio de  $\text{Cr}^{6+}$  foi de 48 h e resultou numa eficiência de remoção de 92,5%. Labied et al., (2018) avaliaram a adsorção de cromo hexavalente por carvão ativado obtido a partir de um material residual lignocelulósico (*Ziziphus jujuba cores*). Os autores relataram que o tempo para alcançar o equilíbrio foi de 360 minutos, após esse período a adsorção de  $\text{Cr}^{6+}$  manteve-se constante e em torno de 60%.

Em contrapartida, os resultados do presente estudo indicam que o tempo de contato de 120 min é suficiente para atingir o equilíbrio, porém a máxima remoção do Cr total foi de aproximadamente 70% aplicando o composto húmico de TCC e LEI, ou seja, o equilíbrio é estabelecido em um tempo relativamente menor comparado à outros trabalhos. Com relação a este metal a remoção foi comparativamente menor quando comparada ao  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , porém apresentou resultados pertinentes quando comparados aos da literatura.

Para avaliar os dados experimentais, os modelos cinéticos foram investigados, entre eles os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e Elovich, como mostra a Figura 32.

**Figura 32** -Modelos cinéticos usados para avaliar o efeito do tempo no processo de adsorção de Cr total.



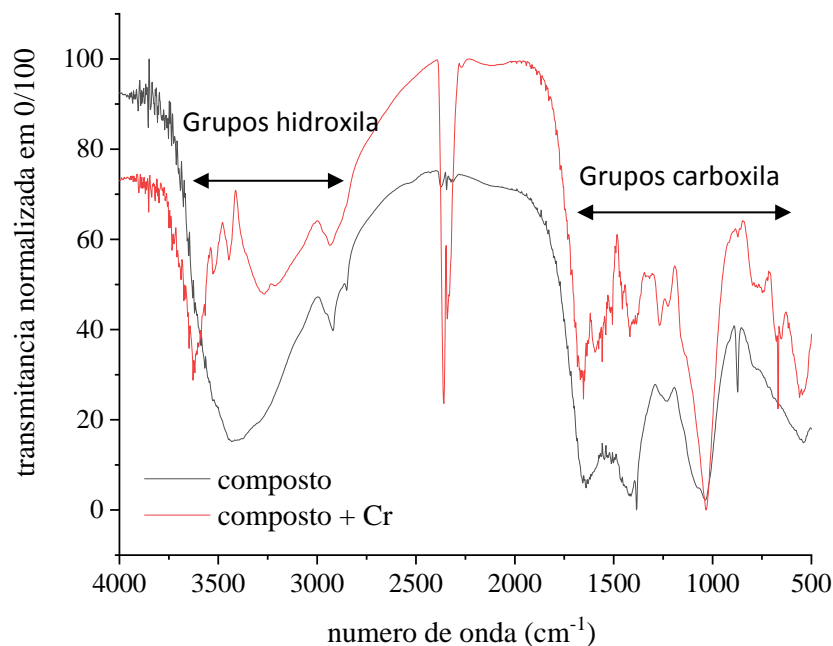
A Figura 32 mostra que os dados experimentais que melhor representaram a cinética de adsorção do Cr total no composto húmico foi o modelo de Elovich, por apresentar um valor do coeficiente de correlação ( $R^2 = 0,970$ ) próximo de 1 e superior aos modelos de pseudo primeira ordem ( $R^2 = 0,875$ ) e pseudo segunda ordem ( $R^2 = 0,940$ ). Além disso, quando estuda-se a cinética de equilíbrio utilizando  $20 \text{ mg L}^{-1}$  de solução de Cr total, é possível verificar que a concentração no equilíbrio obtida experimentalmente foi de  $5,802 \text{ mg g}^{-1}$ , e os modelos matemáticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, e Elovich indicaram concentrações no equilíbrio de  $5,755$ ;  $5,998$  e  $5,770 \text{ mg g}^{-1}$ , respectivamente. Apesar de não haver diferença significativa entre os dados teóricos, o modelo de Elovich aproximou-se mais com a concentração obtida experimentalmente. Este modelo segue um comportamento de sorção química, e tem sido aplicado com resultados satisfatórios aplicando a adsorção que ocorre em superfícies heterogêneas.

### 5.2.3.2 Caracterização do material antes e após remoção dos metais

A Figura 33 mostra o resultado de FTIR antes e após remoção de Cr total.



**Figura 33.** Espectro FTIR normalizado para o composto húmico obtido de TCC e LEI. Em preto está representado o espectro do composto húmico sem remoção e em vermelho o espectro do composto húmico com remoção de Cr total.



No espectro de FTIR são observados diversos picos, com a presença de diferentes grupos funcionais no composto, tais como hidroxila em  $3420\text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\text{C}=\text{O}$  de  $\text{COOH}$  e carboxila em  $1720\text{ cm}^{-1}$ , estiramento  $\text{C}-\text{H}$  em  $1400\text{ cm}^{-1}$  e um pico em  $1050\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuídos à deformação de  $\text{OH}$ , ou ao estiramento de polissacarídeos (CHANG et al., 2014; WU et al., 2016; BASU; GUHA; RAY, 2017). Após o processo de remoção de Cr total algumas alterações no espectro de FTIR da Figura 33 foram perceptíveis. A banda entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  foi deslocada para  $3700\text{ cm}^{-1}$ , o que significa uma possível interação do grupo hidroxila na ligação de Cr total. Uma redução nos picos entre  $1380$ - $1600\text{ cm}^{-1}$  sugerem a participação do grupo carboxila (em menores proporções) no processo de ligações coordenadas com o metal (BASU; GUHA; RAY, 2017; CARRASQUERO-DURÁN; FLORES, 2009b; HE et al., 2017).

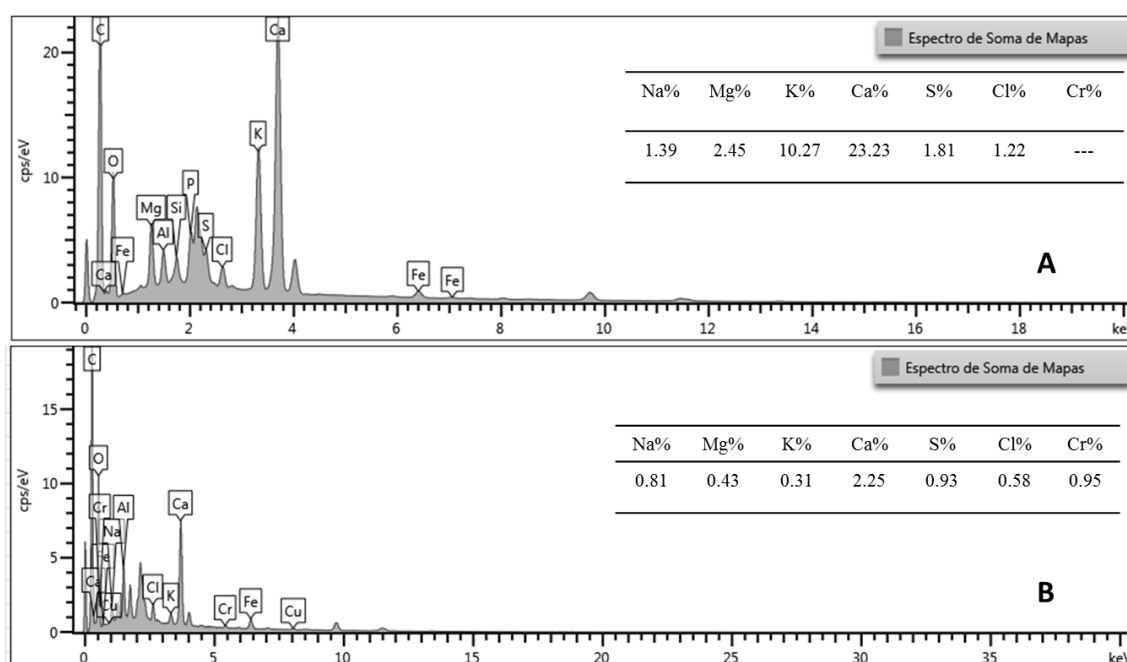
Seremeta et al., (2019), em estudo utilizando composto húmico de TCC e LEI na remoção de  $\text{Pb}^{+2}$  verificou que os grupamentos carboxílicos e carbonílicos são os principais grupos responsáveis pela ligação coordenada do metal ao adsorvente. Para o  $\text{Cd}^{+2}$  é possível notar a maior participação do grupamento hidroxila no processo de adsorção. E para o Cr total sugere-se também que o grupo hidroxila seja o mais favorável para adsorção. Isso pode ser explicado porque o  $\text{Pb}^{+2}$  apresenta  $132\text{ pm}$  de raio iônico, e tende a se complexar com grupamentos mais volumosos como  $\text{COO}^-$  e  $\text{C}=\text{O}$ . Já o  $\text{Cd}^{+2}$  e o Cr possuem raios iônicos menores ( $\text{Cd}^{+2}=103\text{ pm}$ ;  $\text{Cr}^{+3}=61,5\text{ pm}$  e  $\text{Cd}^{+6}=44\text{ pm}$ ) e a formação de ligações coordenadas

com grupamentos menos volumosos e com menor impedimento estérico como a OH<sup>-</sup> é favorecida (DEAN, 1999). Outra evidência foi observada pela isoterma de Elovich que sugere um possível mecanismo de remoção por adsorção química. Para o modelo de Elovich sugere-se que a adsorção ocorra em superfícies heterogêneas, por isso foi possível observar alterações em picos de hidroxila e carbonila no FTIR, sugerindo que a adsorção de Cr total possa ocorrer nos dois sítios de ligação. De acordo com Pandey et al. (2000), ocorre a participação simultânea de grupamentos hidroxilas fenólicas e ácidos carboxílicos nas interações de ácidos húmicos com íons metálicos.

Chen; Dou; Xu, (2017) de maneira similar sugeriram que os grupos hidroxila, carbonila e metoxi da biomassa de composto de lodo de esgoto podem estar envolvidos na reação de adsorção e redução de Cr<sup>6+</sup>, tal conformidade pode ser devido à presença do lodo de esgoto utilizado como material orgânico a ser decomposto e pela formação de grupamentos químicos semelhantes. Labied et al., (2018) relataram que análise por infravermelho por transformada de Fourier do adsorvente demonstrou a presença de grupos funcionais hidroxila e aromáticos presentes no material lignocelulósico podem estar associados à adsorção de Cr<sup>6+</sup>. Diante dos resultados obtidos experimentalmente e comparando com a literatura, pode-se atestar que grupos carbonila, carboxila, hidroxila, fenóis presentes na estrutura do composto húmico podem estar envolvidos na remoção de cromo total.

Os elementos presentes no composto em estudo foram investigados por análise de EDX (ASUQUO et al., 2017; ASUQUO; MARTIN, 2016; JEON, 2018), como mostra a Figura 34.

**Figura 34** - Espectro EDX do composto húmico. A: antes da remoção, B: após remoção de Cr total.



Os resultados do EDX mostraram que inicialmente não foi verificada a presença de Cr no composto, Fig 34A. Entretanto, após realizar o processo de remoção, o espectro 34B confirmaram a presença e remoção de Cr. Além das ligações coordenadas de Cr em grupamentos hidroxila, carbonila e carboxila, é possível propor um mecanismo de troca catiônica entre o Cr e os cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  que tiveram uma redução em seus percentuais de 1,30 para 0,81%, 2,45 para 0,43%, 10,27 para 0,31% e 23,23 para 2,25%, respectivamente.

Os resultados de BET foram afetados pelo processo de remoção de Cr total. A área de superfície BET do composto húmico diminuiu de 20,62 para 15,58  $\text{m}^2/\text{g}$  quando Cr total foi adsorvido. O volume de poros também foi reduzido de 0,0223 para 0,0181  $\text{mL/g}$ , confirmando o possível mecanismo de quimiossorção. O diâmetro do poro também apresentou um decréscimo (de 3,326 para 3,299 nm), pois o Cr pode ter sido adsorvido na parede do composto húmico e preenchido internamente o poro, diminuindo dessa maneira o diâmetro do mesmo.

Todos os resultados demonstraram que o composto húmico produzido a partir do tratamento de LEI e TCC foi eficiente em remover Cr total.

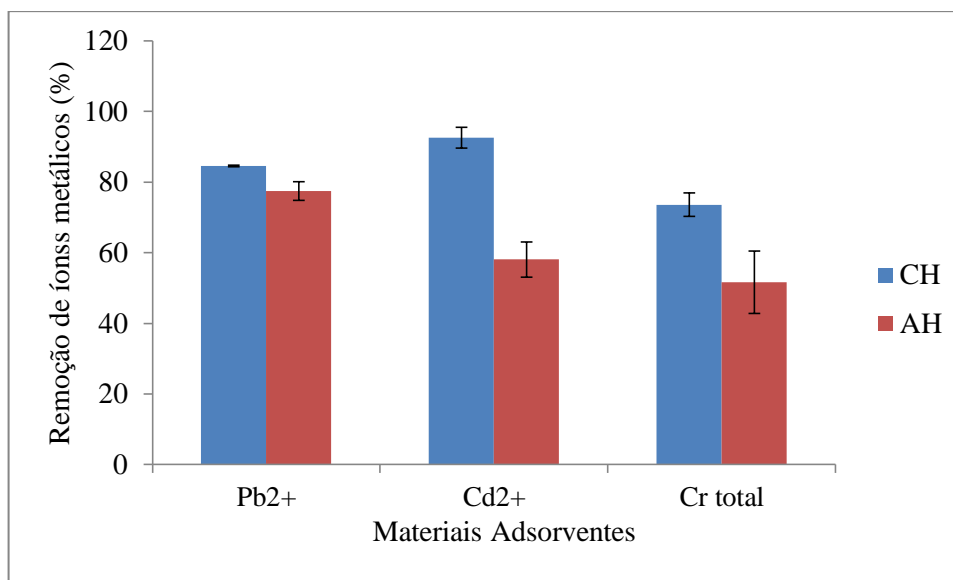
#### *Teste de lixiviação*

O estudo de lixiviação foi realizado nas condições ótimas de remoção de Cr total. A concentração de Cr total obtido no ensaio de lixiviação foi 0,332  $\text{mg L}^{-1}$ , estando de acordo com a NBR 10004:2004 que estabelece como limite máximo a concentração de 5,0  $\text{mg L}^{-1}$  de Cr no extrato lixiviado. Apesar da eficiência da adsorção de Cr total ser baixa (~70%) quando comparada aos outros metais avaliados, a taxa lixiviação do mesmo também foi baixa (0,332  $\text{mg L}^{-1}$ ), indicando que o metal é fortemente adsorvido no material, confirmando a quimiossorção.

#### 5.2.4 Remoção de $\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ e Cr total utilizando a fração AH

Após otimizar todos os parâmetros que influenciam na remoção dos metais  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total, aplicou-se a fração AH na remoção dos mesmos, com o objetivo de verificar se as características oriundas de cada material influenciaram no processo de remoção. A Figura 35 apresenta a remoção de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total respectivamente aplicando o AH comparado ao CH caracterizado nessa tese.

**Figura 35.** Remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total aplicando os materiais denominados CH e AH.



Os valores de remoção do material denominado CH utilizado em todo o estudo de otimização foi plotado na Figura 35, para poder comparar as possíveis diferenças e semelhanças com a fração AH.

Avaliando a remoção do  $Pb^{2+}$ , verificou-se que a remoção foi de 77,4 % (AH) e 84,6% (CH). A fim de verificar se essa diferença é significativa, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) dos dados. Observou-se que não há diferença significativa nos valores obtidos ( $F$  calculado = 7,10 <  $F$  crítico = 18,5 ( $p$  calculado = 0,11 >  $p$  crítico = 0,05) no nível de confiança de 95%). Ou seja, para o  $Pb^{2+}$ , aplicando o CH a remoção se mostrou eficaz, sendo assim a etapa de extração para obtenção de AH puro não seria necessária para obter efetividade na remoção de  $Pb^{2+}$ .

Para o  $Cd^{2+}$ , verificou-se que a aplicação do CH acarretou em percentual de remoção superior (92,6%) quando comparados ao AH extraído (58,1%). Realizando uma ANOVA dos materiais avaliados, confirmou-se que há diferença significativa entre eles ( $F$  calculado = 35,6 >  $F$  crítico = 18,5 ( $p$  calculado = 0,0269 <  $p$  crítico = 0,05) no nível de confiança de 95%. As maiores porcentagens de remoção de  $Cd^{2+}$  utilizando os CH podem ser justificadas porque os CH são constituídos de uma mistura das macromoléculas AH e AF, que podem contribuir para essas taxas maiores de remoção.

Para o Cr total, foi verificado que o CH exibiu maior taxa de remoção (73,6%) quando comparado ao AH extraído (51,7%). A fim de verificar se essa diferença é significativa, realizou-se uma análise de variância (ANOVA) dos dados. Observou-se que não há diferença significativa nos valores obtidos ( $F$  calculado = 5,42 <  $F$  crítico = 18,5 ( $p$  calculado = 0,145 >  $p$  crítico = 0,05) no nível de confiança de 95%. O Cr total apresentou comportamento similar

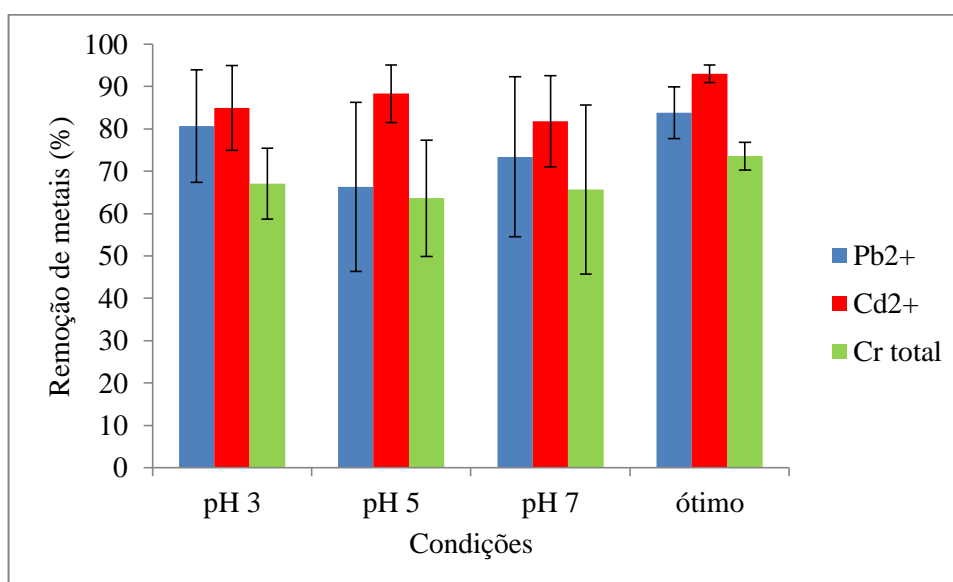
ao  $Pb^{2+}$ , ou seja, não é necessário realizar uma etapa de extração para obter taxas de remoção efetivas.

Todos esses dados, demonstram que os CH apresentaram maiores taxas de remoção de todos os metais avaliados quando comparados à fração extraída AH. Esses resultados mostraram que não é necessário realizar o fracionamento do composto húmico para obter resultados satisfatórios de remoção, e confirmaram a aplicação do material compostado como um novo adsorvente e de baixo custo.

#### 5.2.5 Avaliação da remoção considerando a interação entre os metais ( $Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ e Cr total)

O CH utilizado neste estudo foi otimizado para a remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total de maneira isolada. No entanto, em casos de aplicação real, a contaminação por um único metal é incomum, e por esta razão, a investigação da interação dos metais foi necessária. Em um sistema multi metais, um metal pode exercer um efeito interativo sobre a adsorção do outro, e/ou competir por sítios ativos na superfície do adsorvente (BASU; GUHA; RAY, 2017). Desta maneira, o CH foi colocado em contato com uma solução metálica contendo diferentes proporções de  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  e Cr total, e em diferentes condições de pH. Os valores de pH escolhidos foram os ótimos na remoção de Cr total (pH 3,0),  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  (pH 5,0), e de águas naturais (~7,0), respectivamente. Os resultados de remoção multi metais em pH 3,0; 5,0 e 7,0 foram comparados aos máximos de remoção obtidos para cada espécie isolada, e estão apresentados na Figura 36.

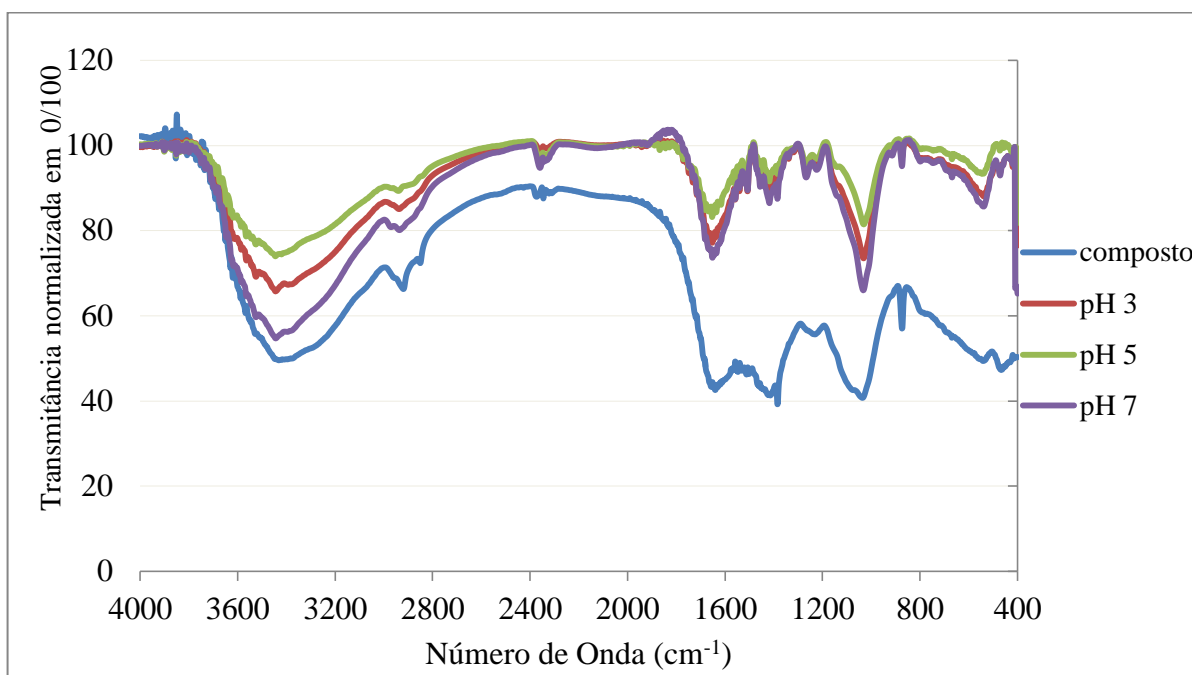
**Figura 36** – Remoção multi metais de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total em diferentes condições de pH (3,0; 5,0 e 7,0) comparados ao valores de remoção ótima de cada espécie metálica.



Os resultados apresentados na Figura 36 mostraram que para todos os metais houve um pequeno decréscimo na remoção multi metais comparando com a remoção ótima de cada metal, em todos os níveis de pH avaliados. Para o  $Pb^{2+}$  a remoção ótima e isolada foi de 83,7%, porém quando houve a mistura dos metais na mesma solução, a remoção atingiu percentuais de 80,6; 66,3 e 73,4%, respectivamente para pH 3,0; 5,0 e 7,0. Para estabelecer se esse decréscimo foi significativo, e a interação das espécies acarretou em competição entre os íons com consequente redução adsortiva, realizou-se uma ANOVA com os dados. Para o  $Pb^{2+}$ , verificou-se que não há diferença significativa avaliando a remoção isolada do metal, ou em conjunto com  $Cd^{2+}$  e Cr total ((F calculado = 0,251 < F crítico = 6,591; p calculado = 0,857 > p crítico = 0,05) no nível de confiança de 95%. Para  $Cd^{2+}$ , também a redução da remoção foi observada, de maneira isolada atingiu 93,0% de remoção, enquanto que em conjunto, alcançou 84,9; 88,3 e 81,8% para pH 3,0; 5,0 e 7,0, respectivamente. Essa redução não foi estatisticamente significativa (F calculado = 0,346 < F crítico = 6,591; p calculado = 0,795 > p crítico = 0,05) no nível de confiança de 95%, comparando o processo de remoção isolada ou em conjunto. E para o Cr total, comportamento semelhante foi observado, de maneira única, 73,6% de remoção foi atingido, enquanto que em conjunto, um declínio foi notado, 67,1% em pH 3,0; 63,6% em pH 5,0 e 65,6% em pH 7,0, não havendo diferença significativa (F calculado = 0,111 < F crítico = 6,591; (p calculado = 0,949 > p crítico = 0,05) no nível de confiança de 95% do comportamento do metal de maneira isolada ou em solução multi metal. Em geral, a maior capacidade de remoção é encontrada em sistemas contendo um único metal devido ao fato de que os íons metálicos e os grupos funcionais efetivos na superfície do composto podem ser totalmente contatados (LIU et al., 2018<sup>a</sup>). O estudo multi metal apresentou taxas de remoção inferiores (estatisticamente não significativas) quando comparadas ao estudo mono metálico, indicando que o composto húmico pode ser aplicado como adsorvente em sistemas mais complexos, confirmando que a interação das espécies não acarreta competição entre os íons metálicos com os sítios de ligação e nem perdas significativas nos percentuais de remoção.

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) foi aplicada para avaliar o comportamento do CH antes e após remoção multi metais de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr totalem pH 3,0; 5,0 e 7,0 como mostra a Figura 37.

**Figura 37** - Espectro FTIR normalizado avaliando o comportamento do composto húmico obtido de TCC e LEI na remoção multi metais em diferentes valores de pH. Em azul está represento o espectro do composto, em vermelho a remoção multi metálica em pH 3,0; em verde em pH 5,0 e roxo em pH 7,0.



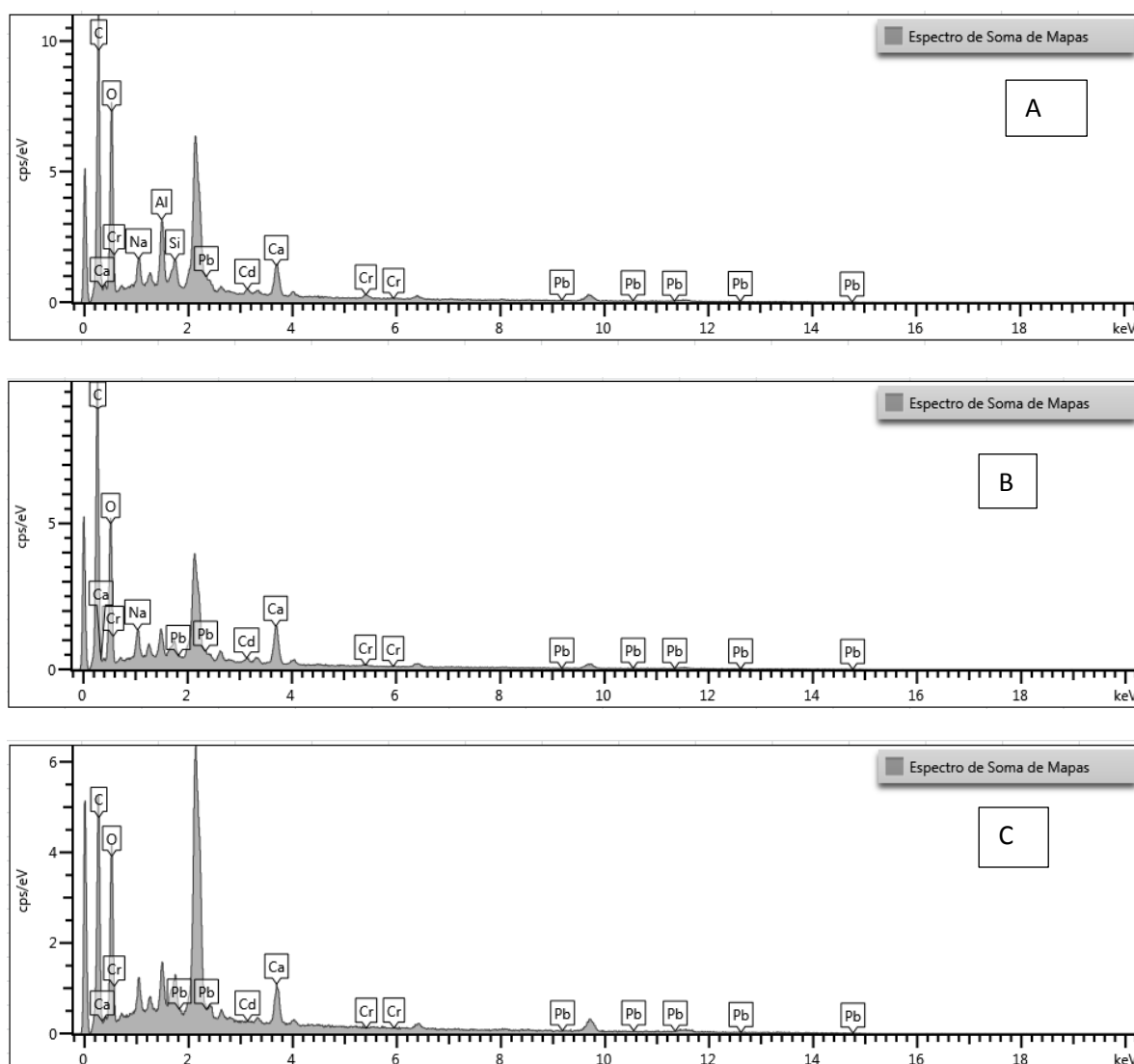
O CH previamente caracterizado (no item 5.1 – caracterização do material) apresentou claramente, picos referentes à grupos hidroxila, carboxila, anéis aromáticos, cadeia alifática e aminas. Algumas mudanças foram verificadas no espectro de FTIR após remoção multi metais em todos os níveis de pH avaliados como mostra a Figura 37. O pico entre 3200 e 3600  $\text{cm}^{-1}$  apresentou uma redução indicando o envolvimento do grupo hidroxila na ligação do metais. Um declínio na região de 2930, 1024 e 870  $\text{cm}^{-1}$ , pode estar relacionado à adsorção das espécies em grupamentos alifáticos e carbonílicos. Uma redução nos picos entre 1380-1600  $\text{cm}^{-1}$  sugerem também a participação do grupo carboxila no processo de remoção dos metais. Como a técnica de infravermelho é qualitativa não é possível afirmar os grupos químicos que tiveram mais contribuição na remoção dos metais.

Uma análise EDX foi realizada para avaliar a remoção multi metais em pH 3,0; 5,0 e 7,0 cujos resultados estão expressos na Tabela 11 e Figura 38.

**Tabela 11** – composição elemental (%) do composto puro, e após remoção multi metais em pH 3,0; 5,0 e 7,0.

	Composto húmico	pH 3	pH 5	pH 7
<b>C (%)</b>	36,49	24,55	13,1	25,2
<b>Na (%)</b>	1,39	1,05	1,1	1,51
<b>Mg (%)</b>	2,45	ND	0,58	0,61
<b>K (%)</b>	10,27	ND	1	ND
<b>Ca (%)</b>	23,23	1,89	2,05	2,34
<b>Pb (%)</b>	ND	0,9	0,64	0,45
<b>Cd (%)</b>	ND	0,65	0,63	0,31
<b>Cr (%)</b>	ND	0,45	0,14	0,1

ND- não detectado

**Figura 38** - Espectros EDX do composto após remoção multi metais em pH 3,0 (A); 5,0 (B) e 7,0 (C).

Os resultados do EDX da Figura 38 mostraram que no composto puro não foi verificado a presença de nenhuma das espécies avaliadas ( $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total) (Tabela 11). Entretanto,



após realizar o processo de adsorção, sinais evidentes no espectro confirmaram a presença e remoção dos metais em todos os pH avaliados. Além da participação de grupamentos hidroxila, carbonila e carboxila na remoção multi metais, é possível propor um mecanismo de troca catiônica entre os metais com os cátions  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$  e  $Ca^{2+}$  que tiveram uma redução em seus percentuais iniciais 2,45%, 10,27% e 23,23%, respectivamente.

Na literatura poucos trabalhos relatam o comportamento de adsorção com soluções multi metais. Coelho et al., (2016) estudaram a viabilidade de aplicar palha de trigo na adsorção de  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . A caracterização do material utilizado como adsorvente apresentou alto conteúdo de C e baixo N resultando numa relação C/N de 79,05, a CTC apresentou valor de 352,0 mmol  $kg^{-1}$ , e foram encontradas altas concentrações de K (10,91 g  $kg^{-1}$ ), Ca (2,21 g  $kg^{-1}$ ), Mg (0,49 g  $kg^{-1}$ ) e Na (0,25 g  $kg^{-1}$ ), indicando possibilidade de remoção de metais tóxicos. O FTIR da palha de trigo demonstrou a presença de grupos funcionais carboxílicos, hidroxílicos e amínicos na superfície do adsorvente. Analisando os dados de adsorção dos metais isoladamente, os resultados indicaram que a adsorção foi da ordem  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  (96,1 %, 81,8% e 81,5%) utilizando 6 mmol  $L^{-1}$  de adsorvente. No experimento competitivo, ou seja, adicionando  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  na mesma solução, a adsorção foi da ordem  $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$  (96 %, 76,5% e 23,4%). Os autores relataram que a competição diminuiu claramente a sorção de Cd. Comparando ensaios competitivos e não competitivos, a adsorção de  $Pb^{2+}$  foi equivalente em ambos os tipos de experimentos, a adsorção de  $Cu^{2+}$  foi levemente maior no teste não competitivo e a sorção de  $Cd^{2+}$  foi claramente maior no experimento não competitivo. Neste estudo, apenas a adsorção de  $Cd^{2+}$  foi reduzida quando diversos metais são adicionados na mesma solução. Basu; Guha; Ray, (2017), estudaram o comportamento de adsorção de cádmio em casca de lentilha, avaliando a interação entre cádmio e chumbo. Os autores relataram que o  $Pb^{2+}$  apresentou maior afinidade pelo adsorvente quando comparado ao  $Cd^{2+}$ , e isso pode ser interpretado levando em consideração a eletronegatividade e raios iônicos dos dois íons metálicos em questão. Na literatura há relatos que a adsorção de íons metálicos é diretamente proporcional à eletronegatividade e aos raios iônicos, ou seja, quanto maiores os valores, maior a adsorção. Sendo assim, os autores inferiram que como o chumbo é mais eletronegativo (2,33) e possui maior raio iônico (1,2 Å), a captação do mesmo foi maior do que o cádmio que possui eletronegatividade de 1,69 e raio iônico de 0,95. O FTIR mostrou que grupamentos hidroxila, amino, carboxila, carbonila e grupos fosfato podem estar envolvidos na adsorção de  $Cd^{2+}$ . Os elementos presentes na biomassa foram investigados por EDX mostraram sinais de C, O, Si, P, S e Ca na biomassa pura, enquanto o sinal de  $Ca^{2+}$  foi substituído por  $Cd^{2+}$  em biomassa

carregada de metal, indicando o envolvimento do mecanismo de troca iônica. He et al, (2017) avaliaram a adsorção simultânea dos metais  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  e do poluente orgânico (tetraciclina (TC)) utilizando como adsorvente o vermicomposto derivado de lodo de esgoto. O adsorvente foi preparado utilizando lodo de esgoto, coletado da segunda estação municipal de tratamento de águas residuais na cidade de Changsha (província de Hunan, China), combinado com minhocas *E. fetida*, e diferentes materiais aditivos (solo, palha, cinza volante e serragem), com duração de 40 dias. Os resultados de adsorção, avaliando os metais isoladamente, mostraram que a capacidade máxima de adsorção para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e TC foram 12,80, 85,20 e 42,94  $mg L^{-1}$ , respectivamente, obtidos pela isoterma de Langmuir. Considerando a interação das espécies, a capacidade de adsorção foi de 2,99, 13,46 e 20,89  $mg L^{-1}$ , para  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e TC respectivamente. A redução da capacidade de adsorção pode ocorrer devido à competição das espécies pelos sítios de adsorção disponíveis na superfície do vermicomposto. A cinética de adsorção se ajustou bem ao modelo de pseudo segunda ordem, implicando interação química entre adsorbatos e grupos funcionais, tais como  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-NH$  e  $-CO$ , acarretando na formação de complexos organo-metálicos. A FTIR mostrou grupos carboxílicos funcionais com átomos ionizáveis que favoreceram a interação com cátions metálicos, e a ligação de hidrogênio exibiu alta eficiência para adsorção de TC.

Os resultados mostraram que o CH pode ser utilizado como adsorvente de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total em sistema multi metais, em diferentes condições de pH, sem que haja comprometimento na remoção dos mesmos e/ou competição por sítios ativos da superfície do adsorvente. Diante disso, a aplicação do CH como adsorvente de metais em rios e lago da região de Ponta Grossa-PR foi testada.

#### 5.2.6 Aplicação do composto húmico como adsorvente de metais em amostras ambientais

Diferentemente das condições controladas de laboratório, as amostras reais contêm diversos contaminantes e composições, incluindo a espécie de interesse. Assim, antes de aplicar o CH como adsorvente de metais em amostras ambientais, foi necessário realizar uma caracterização dos ambientes de interesse, mediante parâmetros físico-químicos. A Tabela 12 mostra os valores obtidos dos parâmetros de caracterização das amostras de água coletadas.

**Tabela 12** - Caracterização físico-química das amostras de água coletadas em rios e lago de Ponta Grossa.

	Ponto 1	Ponto 2	Ponto 3	Ponto 4	Ponto 5	CONAMA 357/2005
<b>pH</b>	6,18 ± 0,05 <sup>C</sup>	7,37 ± 0,05 <sup>A</sup>	6,74 ± 0,04 <sup>B</sup>	6,73 ± 0,04 <sup>B</sup>	6,71 ± 0,02 <sup>B</sup>	6,0 – 9,0
<b>CE (mS cm<sup>-1</sup>)</b>	0,04 ± 0,00 <sup>C</sup>	0,11 ± 0,02 <sup>B</sup>	0,06 ± 0,01 <sup>C</sup>	0,06 ± 0,01 <sup>C</sup>	0,27 ± 0,02 <sup>A</sup>	
<b>Nitrogênio Amoniacal (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,20 ± 0,00 <sup>D</sup>	4,00 ± 0,00 <sup>A</sup>	2,50 ± 0,00 <sup>B</sup>	0,67 ± 0,06 <sup>C</sup>	3,67 ± 0,29 <sup>A</sup>	13,3 mg L <sup>-1</sup> N, para pH ≤ 7,5
<b>Nitrato (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,88 ± 0,00 <sup>BC</sup>	0,84 ± 0,00 <sup>C</sup>	0,88 ± 0,00 <sup>BC</sup>	0,90 ± 0,01 <sup>B</sup>	2,98 ± 0,04 <sup>A</sup>	10,0 mg L <sup>-1</sup> N
<b>Nitrito (µg L<sup>-1</sup>)</b>	42,05 ± 4,88 <sup>D</sup>	123,43 ± 2,20 <sup>BC</sup>	133,20 ± 6,42 <sup>B</sup>	107,93 ± 10,36 <sup>C</sup>	204,60 ± 6,42 <sup>A</sup>	1000,0 µg L <sup>-1</sup> N
<b>Nitrogênio Total (mg L<sup>-1</sup>)</b>	1,87 ± 0,15 <sup>D</sup>	4,10 ± 0,70 <sup>B</sup>	3,57 ± 0,45 <sup>BC</sup>	2,53 ± 0,31 <sup>CD</sup>	9,83 ± 0,29 <sup>A</sup>	1,27 - 2,18
<b>Fósforo (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0,13 ± 0,09 <sup>A</sup>	0,30 ± 0,17 <sup>A</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>A</sup>	0,03 ± 0,02 <sup>A</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>A</sup>	0,05 – 0,15
<b>COD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	6,76 ± 0,04 <sup>BC</sup>	7,52 ± 0,14 <sup>A</sup>	6,63 ± 0,09 <sup>B</sup>	5,72 ± 0,07 <sup>C</sup>	2,94 ± 0,10 <sup>D</sup>	1,5 – 20,0
<b>Fe (µg L<sup>-1</sup>)</b>	1202,08 ± 30,19 <sup>B</sup>	590,97 ± 5,89 <sup>C</sup>	648,84 ± 4,07 <sup>C</sup>	2691,67 ± 17,18 <sup>A</sup>	1496,06 ± 13,39 <sup>B</sup>	5000 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Cu (µg L<sup>-1</sup>)</b>	6,83 ± 0,82 <sup>B</sup>	42,13 ± 0,64 <sup>A</sup>	5,49 ± 0,49 <sup>BC</sup>	5,04 ± 0,56 <sup>BC</sup>	2,60 ± 0,60 <sup>C</sup>	13 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Mn (µg L<sup>-1</sup>)</b>	17,33 ± 1,66 <sup>BC</sup>	18,42 ± 1,34 <sup>BC</sup>	10,23 ± 1,43 <sup>C</sup>	32,63 ± 2,78 <sup>BC</sup>	211,05 ± 10,63 <sup>A</sup>	500 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Al (µg L<sup>-1</sup>)</b>	6989,14 ± 22,20 <sup>A</sup>	421,39 ± 4,42 <sup>D</sup>	515,39 ± 7,18 <sup>C</sup>	1667,04 ± 16,13 <sup>B</sup>	37,86 ± 3,89 <sup>E</sup>	200 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Co (µg L<sup>-1</sup>)</b>	1,13 ± 0,07 <sup>B</sup>	1,23 ± 0,15 <sup>B</sup>	1,32 ± 0,24 <sup>B</sup>	1,85 ± 0,47 <sup>B</sup>	5,35 ± 0,74 <sup>A</sup>	200 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Zn (µg L<sup>-1</sup>)</b>	54,96 ± 4,70 <sup>BC</sup>	60,62 ± 3,46 <sup>ABC</sup>	44,12 ± 1,36 <sup>C</sup>	73,52 ± 3,95 <sup>AB</sup>	83,01 ± 5,81 <sup>A</sup>	5000 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Ni (µg L<sup>-1</sup>)</b>	3,20 ± 0,50 <sup>B</sup>	2,44 ± 0,22 <sup>B</sup>	2,38 ± 0,43 <sup>B</sup>	3,06 ± 0,42 <sup>B</sup>	6,37 ± 0,63 <sup>A</sup>	25 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Cd (µg L<sup>-1</sup>)</b>	0,79 ± 0,03 <sup>B</sup>	1,29 ± 0,12 <sup>B</sup>	0,26 ± 0,03 <sup>B</sup>	1,35 ± 0,13 <sup>B</sup>	5,78 ± 0,39 <sup>A</sup>	10 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Cr (µg L<sup>-1</sup>)</b>	1,29 ± 0,04 <sup>B</sup>	0,48 ± 0,09 <sup>B</sup>	0,43 ± 0,06 <sup>B</sup>	4,26 ± 0,68 <sup>A</sup>	2,13 ± 0,12 <sup>B</sup>	50 0 µg L <sup>-1</sup>
<b>Pb (µg L<sup>-1</sup>)</b>	3,52 ± 0,34 <sup>AB</sup>	4,12 ± 0,21 <sup>ABC</sup>	2,57 ± 0,30 <sup>B</sup>	5,97 ± 0,83 <sup>A</sup>	3,28 ± 0,54 <sup>AB</sup>	33 0 µg L <sup>-1</sup>

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre os tratamentos no nível de 95% de confiança (p <0.05) obtido pelo teste de Tukey.

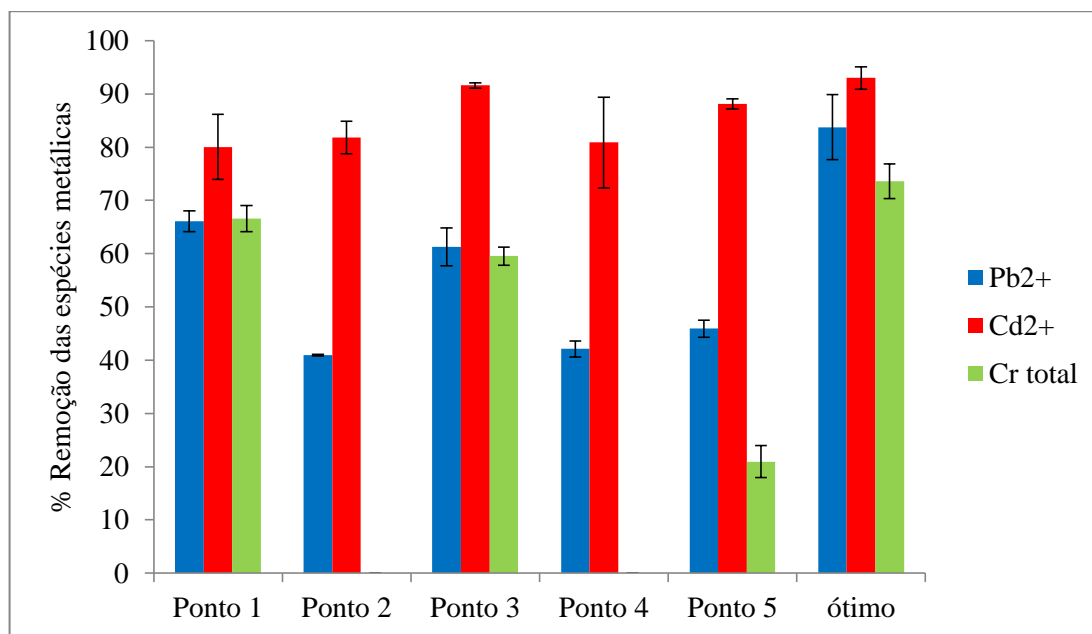
Como poder ser observado na Tabela 12, os valores de pH para as amostras avaliadas variaram na faixa de 6,18 (Ponto 1) a 7,37 (Ponto 2). Segundo CONAMA 357 (2005) o pH pode contribuir para a precipitação ou solubilização de elementos químicos tóxicos (elementos traço) e na solubilidade de nutrientes. De acordo com o CONAMA, 357/2005 a faixa de pH para águas doces está entre 6,0 e 9,0. Na literatura, há relatos da presença de águas superficiais com valores de pH abaixo de 6,0, esse comportamento pode indicar contaminação do corpo d'água, devido a presença de atividades antrópicas no meio (esgoto doméstico, atividade industrial e agrícola) (DE OLIVEIRA, CAMPOS e MEDEIROS, 2010). Os resultados de pH estão concordantes com a normativa. A condutividade elétrica reflete na concentração de sais nos corpos d'água, cujos valores obtidos variaram de 0,04 a 0,27 mS cm<sup>-1</sup>, indicando baixa salinidade. Com relação aos teores de nitrogênio amoniacal, nitrato e

nitrito, os valores obtidos variaram de 0,2 a 4,0 mg L<sup>-1</sup>, 0,84 a 2,98 mg L<sup>-1</sup> e 42,05 a 204,60 µg L<sup>-1</sup> respectivamente, estando abaixo dos valores estabelecidos pela resolução CONAMA 357. A amônia e o nitrito são tóxicos aos ambientes aquáticos, mesmo em níveis traço, enquanto a toxicidade do nitrato é verificada apenas em elevadas concentrações (BALDISSEROTTO, 2002). As concentrações de fósforo variaram de 0,00 a 0,30 mg L<sup>-1</sup> mas não apresentaram diferenças significativas entre os ambientes avaliados no nível de confiança de 95%. O excesso de fósforo em sistemas aquáticos é um dos responsáveis pela eutrofização devido ao crescimento de algas (KIM et al., 2013), reduzindo a quantidade de oxigênio dissolvido e ocasionando a morte da fauna aquática. Com relação ao COD, os resultados apresentaram-se na faixa de 2,94 a 7,52 mg L<sup>-1</sup>. De acordo com a literatura o a matéria orgânica dissolvida presente em águas superficiais é expressa como COD. A presença de matéria orgânica nesses ambientes deve-se às relações entre os processos de fotossíntese, metabolismo de organismos, bem como condições externas (STUMM e MORGAN, 1996). Além disso, o teor de COD nas amostras também pode ser um indicativo de presença de efluentes no ambiente aquático. Dessa forma, as diferenças observadas nas amostras em relação ao teor de COD, pode estar associada à composição natural da amostra, bem como a presença de atividades antrópicas.

Com relação à presença de metais nos ambientes avaliados, no ponto 1 foi encontrada uma concentração elevada de Fe (1202,08 µg L<sup>-1</sup>) e Al (6989,14 µg L<sup>-1</sup>), e isso pode estar relacionado à presença da ferrovia, tipo de solo da região e a ampla produção agrícola às imediações do rio. O teor de Fe está condizente com a legislação em todos os pontos, porém o Al apresentou teores superiores ao estipulado pela resolução CONAMA em todos os pontos de coleta com exceção ao ponto 5. Esse ponto é um patrimônio de recreação particular e não sofre interferência externa como o esgoto sanitário. No Ponto 2, o Cu se destacou com maior concentração (42,13 µg L<sup>-1</sup>) estando acima do estabelecido pela resolução CONAMA. As atividades antrópicas são as maiores responsáveis pelos elevados índices de Cu. O Ponto 3 não apresentou concentrações superiores à literatura, mostrando ser o local de menor impacto com relação à presença de metais. O ponto 4 apresentou o maior teor de Fe (2691,67 µg L<sup>-1</sup>), notável concentração de Al (1667,04 µg L<sup>-1</sup>) e maiores teores de Cr e Pb (4,26 e 5,97 µg L<sup>-1</sup>) quando comparado aos outros pontos. A concentração de Al encontrada foi cerca de 8 vezes superior ao limite estabelecido. As rodovias e indústrias adjuntas ao rio podem ser principais fontes poluidoras desse tipo de contaminação. O ponto 5 apresentou concentrações significativas de Fe (1496,06 µg L<sup>-1</sup>), Mn (211,05 µg L<sup>-1</sup>), Co (5,35 µg L<sup>-1</sup>) e Zn (83,01 µg L<sup>-1</sup>), mas inferiores ao estabelecido pelo CONAMA.

Com base na caracterização físico química dos pontos amostrados, realizou-se a remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total desses corpos d'água, aplicando o composto húmico, cujos resultados estão apresentados na Figura 39.

**Figura 39** – Remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total dos rios e lago de Ponta Grossa comparados aos valores de remoção ótimo de cada espécie metálica.



É possível observar na Figura 39 que houve variação na remoção de  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  e Cr total em todos os pontos, quando se compara aos valores ótimos obtidos em experimentos de bancada. Diversos fatores podem contribuir para tal inferência como, presença da matéria orgânica natural presente nesses ambientes, presença de diferentes espécies metálicas, composição, etc.

No Ponto 2, o alto teor de COD ( $7,52 \text{ mg L}^{-1}$ ), pode ser um dos responsáveis pela redução de remoção de todos os metais. A matéria orgânica natural presente nesses corpos d'água (oriunda da atividade geológica e hidrológica, atividade microbiológica e algas) ou proveniente de atividades antrópicas (industriais, domésticas e agricultura), está presente principalmente por substâncias húmicas (GENÇ-FUHRMAN; MIKKELSEN; LEDIN, 2016) e tendem a complexar os metais antes mesmo da aplicação do adsorvente. Diante disso, menores taxas de  $Pb^{2+}$  e Cr total foram adsorvidas pelo composto no Ponto 2.

No ponto 4 e 5, verificou-se que as altas concentrações de Fe e Al e níveis traço de Mn, Co e Zn, afetaram negativamente a remoção de  $Pb^{2+}$  e Cr total. É possível que os metais (Fe, Al, Mn, Co e Zn) tenham sido co-adsorvidos com  $Pb^{2+}$  e Cr total e/ou competiram pelos

sítios químicos de ligação presentes no composto, causando redução na remoção de  $Pb^{2+}$  e Cr total.

É possível também que o Cr total tenha apresentado baixas taxas de remoção nos pontos 2, 3, 4 e 5 porque o pH dos mesmos foram superiores à 6,71, e a literatura relata que em pH mais alto que 6,5, o excesso de  $OH^-$  pode competir efetivamente com  $CrO_4^{2-}$  pelos sítios de ligação, ocorre um fenômeno de repulsão eletrostática e resulta em um menor nível de remoção de Cr(VI) (CHEN; DOU; XU, (2017).

Na literatura há poucos trabalhos relatando a aplicação de adsorventes em águas naturais, provavelmente devido à complexidade da matriz e a presença de interferentes. Dentre eles, Basu; Guha; Ray, (2017), avaliaram a remoção de  $Cd^{2+}$  de efluente real, aplicando casca de lentilha como adsorvente. As concentrações de cádmio encontradas nos efluentes foram em  $5,76 \text{ mg L}^{-1}$  e  $6,50 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente. O experimento de remoção foi executado após o ajuste do pH dos efluentes para pH 5,0, o pH ótimo para remoção de cádmio. Após a adsorção as concentrações de cádmio nos efluentes foram reduzidas para  $0,19 \text{ mg L}^{-1}$  e  $1,54 \text{ mg L}^{-1}$ , mostrando que a casca de lentilha pode adsorver eficientemente o  $Cd^{2+}$  a partir de efluentes reais. Sao et al., (2017) utilizaram o arbusto indígena *Tinospora cordifolia* como adsorvente de chumbo de efluentes industriais. Na otimização dos parâmetros experimentais, o pH ótimo identificado foi 4,0, tempo de contato de 60 minutos em temperatura ambiente ( $27 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Os dados experimentais ajustaram-se bem às isotermas de Langmuir e Freundlich e a capacidade de adsorção de  $Pb^{2+}$  foi de  $20,83 \text{ mg g}^{-1}$  em modo batelada. O estudo cinético para adsorção de  $Pb^{2+}$  segue apenas a taxa de reação de pseudo segunda ordem. Em uma concentração de  $Pb^{2+}$  de  $450 \text{ mg L}^{-1}$ , o adsorvente apresentou cerca de 92% de remoção. Um estudo de interferentes foi realizado, misturando à solução de  $Pb^{2+}$  diferentes co-íons, como os cátions  $Cd^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  e ânions  $NO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$ , com pH ajustado em 4. Verificou-se que a presença de  $Cd^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  afetaram negativamente a remoção de  $Pb^{2+}$  e houve uma diminuição na porcentagem de remoção em 30%. Os autores afirmam que cádmio e cobre foram co-adsorvidos com íons de chumbo, causando competição pelos sítios ativos disponíveis e, diminuindo a remoção de íons de chumbo para 62%. Por outro lado, os cátions como  $Fe^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  e  $Cr^{3+}$  não afetaram a remoção de chumbo. Da mesma forma, a presença de ânions como cloreto, sulfato, nitrato e fosfato não afetaram a remoção de íons de chumbo. A aplicação do *Tinospora cordifolia* em efluentes industriais apresentou redução na concentração de  $Pb^{2+}$  de 5,3 para  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$  após adsorção.

Este experimento foi realizado para comprovar a capacidade de aplicação do composto húmico na remoção de metais em águas naturais. Os resultados mostraram que mesmo em diferentes condições ambientais o composto apresentou resultados promissores de remoção de metais com percentuais de 40,93 a 80,05% para  $Pb^{2+}$ , 20,95 a 66,57% de Cr total e 80,05 a 91,61% para  $Cd^{2+}$ . Todos os dados confirmaram que o composto húmico obtido do tratamento de LEI e TCC pode ser aplicado como um novo adsorvente para metais em águas naturais, com resultados satisfatórios na remoção de  $Cd^{2+}$ .

## 6 CONCLUSÕES

Para um melhor entendimento das características do composto húmico obtido da compostagem em reator de lodo de esgoto industrial (LEI) e tabaco de cigarros contrabandeados (TCC) foi de extrema importância o processo de extração, pois foi possível avaliar o composto como um todo, bem como suas frações húmica e fúlvica isoladamente. Os métodos físico-químicos, espectroscópicos e elementares forneceram informações qualitativas e quantitativas que permitiram obter a identidade dos compostos estudados.

O composto apresentou valores de CTC, TH e IH elevados confirmando a humificação do mesmo. Os resultados de UV-Vis e FTIR confirmaram a formação de um composto final estável com estruturas aromáticas condensadas, diversos grupamentos químicos como hidroxilas, carboxilas, carbonilas, fenóis e presença de micro e macronutrientes. Diante de todos os parâmetros analisados, o composto apresentou características interessantes para ser aplicado como adsorvente.

Nos estudos de adsorção optou-se por escolher como adsorvente o CH porque não haveria necessidade de realizar nenhum procedimento de extração, reduzindo desta maneira os custos do procedimento.

Nos estudos de adsorção, a concentração de adsorvente de  $3\text{ g L}^{-1}$  foi suficiente para saturar os sítios de ligação disponíveis dos três metais avaliados ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total). Para o  $\text{Pb}^{2+}$  a máxima adsorção (82%) foi alcançada em pH 5,0 e tempo de 240 minutos, atingindo a capacidade máxima de adsorção  $21,454\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo segunda ordem. O  $\text{Cd}^{2+}$  apresentou máxima adsorção (92%) em pH 5,0 e o tempo necessário para atingir o equilíbrio foi 120 minutos. A capacidade máxima de adsorção para  $\text{Cd}^{2+}$ , foi  $28,546\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de pseudo segunda ordem. Para o Cr total, o pH 3,0 e tempo de 120 minutos foram necessários para atingir máxima adsorção (72%). A capacidade máxima de adsorção para Cr total, foi  $14,92\text{ mg g}^{-1}$ , calculada pela equação de Sips, e a cinética teve melhor ajuste utilizando o modelo de Elovich.

A caracterização do processo de remoção revelou que: pode ter ocorrido mecanismo de quimiossorção, troca iônica entre  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  e Cr total com  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou complexação à grupamentos hidroxila, carbonila e carboxila.

O teste de lixiviação permitiu avaliar a estabilidade química dos metais sobre o composto quando em contato com soluções aquosas, confirmando a imobilização dos



contaminantes, com taxas de lixiviação de 0,5 mg L<sup>-1</sup> para Pb<sup>2+</sup>, 0,27 mg L<sup>-1</sup> para Cd<sup>2+</sup> e 0,332 mg L<sup>-1</sup> para Cr total.

Ao comparar a eficiência de remoção, o CH apresentou maiores taxas de remoção dos metais avaliados (Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> e Cr total) quando comparados à fração extraída AH. Esses resultados, demonstraram que não é necessário realizar o fracionamento do composto húmico para obter resultados satisfatórios de remoção de metais.

Realizando um estudo multi metais, verificou-se que não ocorre comprometimento na remoção dos metais e/ou competição por sítios ativos da superfície do adsorvente.

Por fim, aplicou-se o CH como adsorvente de metais potencialmente tóxicos em águas naturais. Os resultados demonstraram que o composto húmico produzido pelo tratamento de TCC e LEI, além de ter um baixo custo, apresentou uma elevada eficiência de remoção e pode ser aplicado como um novo adsorvente de Cd<sup>2+</sup> em matrizes ambientais, enquanto para o Pb<sup>2+</sup> e Cr alguns parâmetros devem ser melhor estudados.

## **7 IDÉIAS PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Aplicar o CH como adsorvente de outras espécies metálicas e contaminantes orgânicos;
- Ajustar a aplicação do CH em amostras reais, escolhendo locais mais impactados, e com maiores variações físico químicas dos corpos d'água;
- Propor a destinação do composto contaminado com os metais removidos nesse trabalho.

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. et al. Monitoring of chlorination disinfection by-products and their associated health risks in drinking water of Pakistan. **Journal of Water and Health**, v. 13, n. 1, p. 270–284, 2015.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos** ABNT NBR 10005:2004, 2004.
- AGUIAR, N.O.; OLIVARES, F.L.; NOVOTNY, E.H.; DOBBSS, L.B.; BALMORI, D.M.; SANTOS-JÚNIOR, L.G.; CHAGAS, J.G.; FAÇANHA, A.R.; CANELLAS, L.P. Bioactivity of humic acids isolated from vermicomposts at different maturation stages. **Plant Soil**, 362, pg. 161–174, 2013.
- AHMAD, I. et al. Equilibrium modeling of cadmium biosorption from aqueous solution by compost. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p. 5277–5284, 2017.
- ALBRECHT, R.; PETIT, J. Le.; TERROM, G.; PÉRRISOL, C. Comparison between UV spectroscopy L1 nirs to assess humification process during sewage sludge L1 green wastes co-composting. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 4495-4500, 2011.
- ALI, M. et al. Characterization of high rate composting of vegetable market waste using Fourier transform-infrared (FT-IR) and thermal studies in three different seasons. **Biodegradation**, 2012.
- ALOMÁ, I. et al. Removal of nickel (II) ions from aqueous solutions by biosorption on sugarcane bagasse. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 43, n. 2, p. 275–281, mar. 2012.
- ALY, Z. et al. Removal of aluminium from aqueous solutions using PAN-based adsorbents: Characterisation, kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, n. 5, p. 3972–3986, 2014.
- AMAEZE, N. H.; ADEYEMI, R. O.; ADEBESIN, A. O. Oxidative stress, heats shock protein and histopathological effects in the gills of African catfish, *Clarias gariepinus* induced by bridge runoffs. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 187, n. 4, 2015.
- AMIR, S. et al. Elemental analysis, FTIR and <sup>13</sup>C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. **Agronomie**, v. 24, n. 1, p. 13–18, jan. 2004.
- AMIR, S. et al. Physico-chemical analysis of tannery solid waste and structural characterization of its isolated humic acids after composting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 160, p. 448–455, 2008.
- AMIR, S. et al. Structural study of humic acids during composting of activated sludge-green waste : Elemental analysis , FTIR and <sup>13</sup> C NMR. **Journal of Hazardous Materials**, v. 177, p. 524–529, 2010.
- ANASTOPOULOS, I.; KYZAS, G. Z. Composts as biosorbents for decontamination of various pollutants: A review. **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 226, n. 61, p. 1–16, 2015.

ARAÚJO, P. Key aspects of analytical method validation and evaluation. **Journal of Chromatography Part B**, v. 877, p. 2224–2234, 2009.

ARL9900, M. Fundamentos teóricos da técnica de análise espectrométrica por fluorescência de Raios X. In: **Manual ARL9900**. p. 15.

ASUQUO, E. et al. Adsorption of Cd ( II ) and Pb ( II ) ions from aqueous solutions using mesoporous activated carbon adsorbent : Equilibrium , kinetics and characterisation studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 679–698, 2017.

ASUQUO, E. D.; MARTIN, A. D. Sorption of cadmium ( II ) ion from aqueous solution onto sweet potato ( *Ipomoea batatas* L . ) peel adsorbent : Characterisation , kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 4, p. 4207–4228, 2016.

AYAWEI, N.; EBELEGI, A. N.; WANKASI, D. Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms. **Hindawi Journal of Chemistry**, p. 1–11, 2017.

AZIZIAN, S. Kinetic models of sorption: A theoretical analysis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 276, n. 1, p. 47–52, 2004.

BABARINDE A, OGUNDIPE K, SANGOSANYA KT, Comparative study on the biosorption of Pb (II), Cd (II) and Zn (II) using Lemon grass (*Cymbopogon citratus*): Kinetics, isotherms and thermodynamics. **Chem Int** 2:89–102, 2016.

BAHEMMAT, M.; FARAHBAKHS, M.; KIANIRAD, M. Humic substances-enhanced electroremediation of heavy metals contaminated soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 312, p. 307–318, 2016.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. (EDS.). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

BALDISSEROTTO, B. **Fisiologia de peixes aplicada à piscicultura**. Santa Maria: Ed. UFSM, 2002.

BALDOTTO, M. A.; BALDOTTO, L. E. B. Ácidos Húmicos. **Revista Ceres**, v. 61, p. 856–881, 2014.

BARTCZAK, P. et al. Removal of nickel(II) and lead(II) ions from aqueous solution using peat as a low-cost adsorbent: A kinetic and equilibrium study. **Arabian Journal of Chemistry**, 2015.

BASU, M.; GUHA, A. K.; RAY, L. Adsorption Behavior of Cadmium on Husk of Lentil. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 106, p. 11–22, 2017.

**BBC News**. Tragédia com barragem da Vale em Brumadinho pode ser a pior no mundo em 3 décadas. Nathalia Passarinho, 2019. Disponível em <https://www.bbc.com/portuguese/brasil-47034499>

BERNAL, M. P.; ALBURQUERQUE, J. A.; MORAL, R. Composting of animal manures and chemical criteria for compost maturity assessment. A review. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5444–5453, 2009.

BERNAL, M. P.; SÁNCHEZ-MODENERO, M. A.; PAREDES, C.; ROIG, A. Carbon mineralization from organic wastes at different composting stages during their incubation with soil. **Agriculture Ecosystems & Environment**, V. 69, p. 175–189, 1998.

BERNARDO, M. et al. Removal of lead (  $Pb^{2+}$  ) from aqueous medium by using chars from co-pyrolysis. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 409, p. 158–165, 2013.

BOECHAT, C. L. et al. Accumulation and translocation of heavy metal by spontaneous plants growing on multi-metal-contaminated site in the Southeast of Rio Grande do Sul state, Brazil. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2371–2380, 2016a.

BOECHAT, C. L. et al. Solubility of heavy metals/metalloid on multi-metal contaminated soil samples from a gold ore processing area: Effects of humic substances. **Revista Brasileira de Ciencia do Solo**, v. 40, p. 1–10, 2016.

BOGUTA, P.; SOKOLOWSKA, Z. Interactions of Zn(II) Ions with Humic Acids Isolated from Various Type of Soils. Effect of pH, Zn Concentrations and Humic Acids Chemical Properties. **PLoS ONE**, v. 11, n. 4, p. 1–21, 2016.

BORGES, L. M.; FERREIRA, J. DA S.; ROVER, S. Divulgação de acidentes ambientais no Brasil: uma análise a partir de notícias de jornais de grande circulação. **Revista Mineira de Contabilidade**, v. 18, n. 3, p. 5–15, 2017.

BOTERO, W. G. et al. Influência das Sunstâncias Húmicas de sedimentos na biodisponibilidade de metais para o sistema aquático. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 943–949, 2014.

**BRASIL**, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organominerais e corretivos / Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Coordenação-Geral de Apoio Laboratorial; Murilo Carlos Muniz Veras (Org.) – Brasília: MAPA/ SDA/CGAL, 2014. 220 p.

**BRASIL DE FATO** – uma Visão popular do Brasil e do mundo. Acompanhe a cobertura sobre o rompimento da barragem em Brumadinho. Disponível em: <https://www.brasildefato.com.br/2019/01/25/minuto-a-minuto-or-acompanhe-a-cobertura-sobre-o-rompimento-da-barragem-em-brumadinho/>

**BRASIL DE FATO** – uma Visão popular do Brasil e do mundo. Bombeiros de Brumadinho apresentam concentração de alumínio e cobre no sangue. Disponível em <https://www.brasildefato.com.br/2019/02/21/bombeiros-de-brumadinho-ja-apresentam-alteracoes-em-exames-laboratoriais/>

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 399-403, 2004.

BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 148, p. 702–712, 2018.

CAMPOS, S. X. DE; RESSETI, R. R.; ZITTEL, R. Monitoring and characterization of compost obtained from household waste and pine sawdust in a facultative reactor by conventional and spectroscopic analyses. **Waste Management & Research**, v. 32, n. 12, p. 1186–1191, 2014.

CAMPOS, S.X.; ZITTEL,R.; CUNHA, K.M.; COLARES, L.G.T. **Home Composting Using Facultative Reactor**, chapter 6. In: MIHAI, F.C.; *Solid Waste Management in Rural Areas*, ISBN: 978-953-51-3486-2, INTECH, 2017.

CANELLAS, L. P.; SANTOS, G. A. **Humosfera : tratado preliminar sobre a química das substâncias húmicas**. ISBN 85 - 905835-1-1, 309 p., 2005.

CANELLAS, L.P., OLIVARES, F.L.; AGUIAR, N.O.; JONES,D.L.; NEBBIOSO,A.; MAZZEI,P.; PICCOLO, A. Review Humic and fulvic acids as biostimulants in horticulture. **Scientia Horticulturae** 196, pg. 15–27, 2015.

CAROLIN, C. F. et al. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 2782–2799, 2017.

CARON, V. C.; GRAÇAS, J. P.; CASTRO, P. R. DE C. **Condicionadores do solo : ácidos húmicos e fúlvicos**. ISSN 1414-4530, 2015, 46pgs.

CARRASQUERO-DURÁN, A.; FLORES, I. Evaluation of lead(II) immobilization by a vermicompost using adsorption isotherms and IR spectroscopy. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 4, p. 1691–1694, 2009.

CASTALDI, P. et al. Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity. **Waste Management**, v. 25, p. 209–213, 2005.

CAUDURO, F. **Avaliação experimental de procedimentos de lixiviação de resíduos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

CCME Guidelines for Compost Quality 2005. Disponível em [http://www.ccme.ca/files/Resources/waste/compost\\_quality/compostgdlns\\_1340\\_e.pdf](http://www.ccme.ca/files/Resources/waste/compost_quality/compostgdlns_1340_e.pdf) (Acesso em 14/05/19)

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. **Chumbo e seus compostos**, 2017.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. **Cádmio e seus compostos**, 2017.

CETESB. Ficha de Informação Toxicológica. **Crômio e seus compostos**, 2017.

CHANG, R. R. et al. A comparison of the compositional differences between humic fractions isolated by the IHSS and exhaustive extraction procedures. **Naturwissenschaften**, v. 101, p. 197–209, 2014.

CHEN, H.; DOU, J.; XU, H. Removal of Cr ( VI ) ions by sewage sludge compost biomass from aqueous solutions : Reduction to Cr ( III ) and biosorption. **Applied Surface Science**, v. 425, p. 728–735, 2017.

CHEN, X. Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data. **Information (Switzerland)**, v. 6, p. 14–22, 2015.

COELHO, G. F. et al. Competitive and non-competitive cadmium, copper and lead sorption / desorption on wheat straw affecting sustainability in vineyards. **Journal of Cleaner Production**, v. 139, p. 1496–1503, 2016.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 357: classificação dos corpos de água. Diário Oficial da União**, 2005.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 430 LANÇAMENTO DE EFLUENTES**, 2011.

COTTA, J. A. DE O. et al. Compostagem versus vermicompostagem: comparação das técnicas utilizando resíduos vegetais, esterco bovino e serragem. **Eng Sanit Ambient**, v. 20, n. 1, p. 65–78, 2015.

DAS, S. K.; GUHA, A. K. Biosorption of chromium by *Termitomyces clypeatus*. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 60, n. 1, p. 46–54, out. 2007.

DEAN, J. A. **LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY**. Fifteenth ed. McGRAW-HILL, INC. ISBN 0-07-016384-7.

DE ANDRADE, C. K.; **Desenvolvimento e aplicação de metodologia analítica para determinação direta de Pb, Cd e Cr em mel utilizando Espectrometria de Absorção Atômica com atomização eletrotérmica em Forno de Grafite**, 2013, 111 p. Dissertação (Mestrado em Química – Química Aplicada) – Guarapuava: Universidade Estadual do Centro-Oeste, 2013.

DE OLIVEIRA, C. N.; CAMPOS, V. P.; MEDEIROS, Y. D. P. Avaliação e identificação de parâmetros importantes para a qualidade de corpos d'água no semiárido baiano. Estudo de caso: bacia hidrográfica do Rio Salitre. **Química Nova**, v. 33, p. 1059-1066, 2010.

DIAS, C. A. et al. Impactos do rompimento da barragem de Mariana na qualidade da água do rio Doce. **Revista Espinhaço**, v. 7, n. 1, p. 21–35, 2018.

DIDONATO, N. et al. Potential origin and formation for molecular components of humic acids in soils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 178, p. 210–222, 2016.

DORES-SILVA, P. R.; LANDGRAF, M. D.; REZENDE, M. O. DE O. Processo de estabilização de resíduos orgânicos: vermicompostagem versus compostagem. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 640–645, 2013.

DOS SANTOS, L. D. **Remoção de íons Zn<sup>2+</sup> por adsorção em carvão ativado em batelada e processo contínuo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 87 pgs, 2014.

DOUMER, M. E. **Sorção e dessorção de espécies metálicas em biocarvões e subprodutos industriais: implicações para seu uso na gestão de águas e solos contaminados**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2016.

EBRAHIMI, A.; EHTESHAMI, M.; DAHRAZMA, B. Isotherm and kinetic studies for the biosorption of cadmium from aqueous solution by *Alhaji maurorum* seed. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 98, p. 374–382, nov. 2015.

EBC – Empresa Brasil de Comunicações. **Relembre os principais desastres ambientais ocorridos no Brasil**. Disponível em <http://www.ebc.com.br/noticias/meio-ambiente/2015/11/conheca-os-principais-desastres-ambientais-ocorridos-no-brasil>. Acesso em 20-03-19.

FEDERAL, R. **Balanco Aduaneiro 2017 Janeiro a Dezembro**. 23 pgs, 2017.

FEDOTOV, G. N.; SHOBA, S. A. On the Nature of Humic Substances. **Eurasian Soil Science**, v. 48, n. 12, p. 1292–1299, 2015.

FELS, L.E.; ZAMAMA, M.; ASLI, A.E.; HAFIDI, M. Assessment of biotransformation of organic matter during co-composting of sewage sludge-lignocelulosic waste by chemical, FTIR analyses, and phytotoxicity tests. **International Biodeterioration & Biodegradation** 87 pg. 128-137, 2014.

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

FIALHO, L. L.; SILVA, W. T. L. da; MILORI, D. M. P. B.; SIMÕES, M. L.; MARTÍN-NETO, L. Characterization of organic matter from composting of different residues by physicochemical and spectroscopic methods. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1927-1934, 2010.

FILHO, A. V. DA S.; SILVA, M. I. V. DA. Importância das Substâncias Húmicas para a Agricultura. p. 14.

FONSECA, J.C.L.; SILVA, M.R.A.; BAUTITZ, I.R.; NOGUEIRA, R.F.P.; MARCHI, M. R. R. Avaliação da confiabilidade analítica das determinações de carbono orgânico total (COT). **Ecl. Quím.**, São Paulo, v. 31, n.3, p. 47-52, 2006.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, n. 1, p. 2–10, jan. 2010.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 92, p. 407–418, 2011.

GARG, U. K. et al. Removal of hexavalent chromium from aqueous solution by agricultural waste biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 140, n. 1–2, p. 60–68, 2007.

GENÇ-FUHRMAN, H.; MIKKELSEN, P. S.; LEDIN, A. Simultaneous removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from stormwater using high-efficiency industrial sorbents: Effect of pH, contact time and humic acid. **Science of the Total Environment**, v. 566–567, p. 76–85, 2016.

GICHANGI, E. M.; MNKENI, P. N. S.; MUCHAONYERWA, P. Evaluation of the Heavy Metal Immobilization Potential of Pine Bark-Based Composts. **Journal of Plant Nutrition**, v. 35, n. 12, p. 1853–1865, 2012.

GOMES, T. C. D. A. **Resíduos orgânicos no processo de compostagem e sua influência sobre a matéria orgânica do solo em cultivo de cana-de-açúcar**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, 133 pgs, 2011.

GONÇALVES, V. C. **Cádmio, chumbo e níquel: teores em em fertilizantes fosfatados e fracionamento e sorção em solos do Rio Grande do Sul**. Tese (Doutorado em Ciência do Solo) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 148 pgs, 2009.

G1. **Já são 207 as mortes confirmadas em Brumadinho**. <https://g1.globo.com/mg/minas-gerais/noticia/2019/03/18/ja-sao-207-as-mortes-confirmadas-em-brumadinho.ghtml>

HADDAD, G.; EL-ALI, F.; MOUNEIMNE, A. H. Humic Matter of Compost : Determination of Humic Spectroscopic Ratio ( E4/E6). **Current Science International**, v. 4, n. 1, p. 56–72, 2015.

HANIF, M. A. et al. Ni(II) biosorption by Cassia fistula (Golden Shower) biomass. **Journal of Hazardous Materials**, v. 139, n. 2, p. 345–355, jan. 2007.

HE, J.; CHEN, J. P. A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass : Materials , performances , chemistry , and modeling simulation tools. **Bioresource Technology**, v. 160, p. 67–78, 2014.

HE, X. et al. Vermicompost as a natural adsorbent : evaluation of simultaneous metals ( Pb , Cd ) and tetracycline adsorption by sewage sludge-derived vermicompost. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p. 8375–8384, 2017.

HO, S. et al. High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 142–149, 2017.

HUANG, G.F.; WONG, J.W.C.; WE, Q.T.; NAGAR, B.B. Effect of C/N on composting of pig manure with sawdust. **Waste Management**, 2004.

ICH - International Conference on Harmonisation, **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, Q2B, 1996.

IGAM– **Instituto Mineiro de Gestão das Águas**. Disponível em <http://www.igam.mg.gov.br/component/search/?searchword=metais+brumadinho&ordering=&searchphrase=all>. Acesso em 21-03-19.

IGWE, J. C.; ABIA, A. A. Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob. **Eclética Química**, 2007.

IHSANULLAH et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141–161, 2016.



**IHSS- INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY**, Disponível em <http://www.humicsubstances.org/methods.html>, Acesso em 08 de dezembro de 2016.

INGELMO, F. et al. Influence of organic matter transformations on the bioavailability of heavy metals in a sludge based compost. **Journal of Environmental Management**, v. 95, p. S104–S109, 2012.

JANG, A.; SEO, Y.; BISHOP, P. L. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. **Environmental Pollution**, 2005.

JEON, C. Adsorption behavior of cadmium ions from aqueous solution using pen shells. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 57–63, 2018.

JEONG, Y. K.; KIM, J. S. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes. **Bioresource Technology**, V. 79, p. 129-133, 2001.

JORNAL DA UNICAMP – Edição Web. Gonçalves, D.P.; Biazon, T.; Silva, L.P.; **Principais desastres ambientais no Brasil e no mundo**. 2017. Disponível em <https://www.unicamp.br/unicamp/ju/noticias/2017/12/01/principais-desastres-ambientais-no-brasil-e-no-mundo>. Acesso em 20-03-19.

JOURAIPHY, A.; AMIR,S.; GHAROUS ,M.E.; REVEL , J.C.; HAFIDI,M. Chemical L1 spectroscopic analysis of organic matter transformation during composting of sewage sludge and green plant waste. **International Biodeterioration & Biodegradation** 56, pg 101–108, 2005.

KALMYKOVA, Y.; STRÖMVALL, A. M.; STEENARI, B. M. Adsorption of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn on Sphagnum peat from solutions with low metal concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, n. 2, p. 885–891, 2008.

KEIJZER T, PIJLS C, MARNETTE E, SUMANN M, FOLKERING F, ZUTPHEN M. In situ soil and groundwater remediation: theory and practice. Tauw bv, AC Deventer. **Netheralnds**, 2006.

KIEHL, E.J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Editora Agronômica Ceres LTDA, 1985, 492p.

KIM, E. et al. Aquatic toxicity assessment of phosphate compounds. **Environmental health and toxicology**, v. 28, p. e2013002, 2013.

KLUCAKOVÁ, M.; PAVLÍKOVÁ, M. Lignitic Humic Acids as Environmentally-Friendly Adsorbent for Heavy Metals. **Hindawi Journal of Chemistry**, v. 2017, p. 1–6, 2017.

KLUCAKOVA, M.; VEZNÍKOVA, K. Micro-organization of humic acids in aqueous solutions. **Journal of Molecular Structure journal**, v. 1144, p. 33–40, 2017.

KULIKOWSKA, D. et al. Humic substances from sewage sludge compost as washing agent effectively remove Cu and Cd from soil. **Chemosphere**, v. 136, p. 42–49, 2015.

KULIKOWSKA, D.; GUSIATIN,Z.M.; BUŁKOWSKA,K.; KLIK, B. Feasibility of using humic substances from compost to remove heavymetals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) from contaminated soil aged for different periods of time. **Journal of Hazardous Materials** vol.300, pgs 882–891, 2015.

KULIKOWSKA, D.; KLIMIUK, E. Organic matter transformations and kinetics during sewage sludge composting in a two-stage system. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10951–10958, 2011.

LABIED, R. et al. Adsorption of hexavalent chromium by activated carbon obtained from a waste lignocellulosic material (*Ziziphus jujuba* cores): Kinetic, equilibrium, and thermodynamic study. **Adsorption Science and Technology**, v. 36, n. 3–4, p. 1066–1099, 2018.

LEAL, M. J. C. **Remoção De Matéria Húmica Aquática, Ferro E Manganês De Águas Para Abastecimento Por Meio De Coagulação, Floculação, Sedimentação E Filtração Com Membranas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, 159 pgs, 2013.

LEE, S.-H.; YANG, J.-W. Removal of Copper in Aqueous Solution by Apple Wastes. **Separation Science and Technology**, v. 32, n. 8, p. 1371–1387, 1997.

LEONE, V. et al. Sorption Equilibrium of Aromatic Pollutants onto Dissolved Humic Acids. **Water Air Soil Pollut**, v. 228, n. 136, p. 1–6, 2017.

LI, Z. et al. Experimental and modeling approaches for food waste composting: A review. **Chemosphere**, v. 93, p. 1247–1257, 2013.

LIMA, J. Z. et al. Assessment of the use of organic composts derived from municipal solid waste for the adsorption of Pb, Zn and Cd. **Journal of Environmental Management**, v. 226, p. 386–399, 2018.

LIU, X. et al. Composting enhances the removal of lead ions in aqueous solution by spent mushroom substrate: Biosorption and precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v. 200, p. 1–11, 2018.

LOPEZ-SOTELO, J. B. et al. Compost from Poultry Hatchery Waste as a Biosorbent for Removal of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solutions. **THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 95, p. 839–848, 2017.

MANCINI et al. Análises termogravimétricas de composto orgânico produzido com restos de comida e lixo de jardim. Belo Horizonte: ABES, 2007.

MAPA, 2014. Maximum contaminant limits allowed for organic compounds. <<http://www.agricultura.gov.br/assuntos/sustentabilidade/organicos/legislacao/portugues/instrucao-normativa-no-17-de-18-de-junho-de-2014.pdf/view>> (Acesso em 14/05/19).

MARKIEWICZ, B.; KOMOROWICZ, I.; SAJNÓG, A.; BELTER, M.; BARAŁKIEWICZ, D. Chromium and its speciation in water samples by HPLC/ICP-MS – technique establishing metrological traceability: A review since 2000. **Talanta** 132, 814–828, 2015.

MCKETTA, J. J. (ED.). **Chemical Processing Handbook**. 1. ed. New York: CRC Press, 1993.

MCLEAN, J. E.; BLEDSOE, B. E. **Behavior of Metals in Soils JoanEPA Ground Water Issue**, 1992.

MELO, B.A.G.; MOTTA, F.L.; SANTANA, M.H.A. Review Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments. **Materials Science and Engineering C** 62, pg. 967–974, 2016.

MONTES-ATENAS, G.; SCHROEDER, S. L. M. Sustainable natural adsorbents for heavy metal removal from wastewater : lead sorption on pine bark ( *Pinus radiata* D . Don ). **Surface and Interface Analysis**, v. 47, p. 996–1000, 2015.

MORAIS, W. DE A. **Estudos de sorção de um corante aniônico modelo em partículas de quitosana reticulada**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 109 pgs, 2007.

MUKHOPADHYAY, S.M.; **Chapter 9 Sample Preparation For Microscopic and Spectroscopic Characterization Of Solid Surfaces and Films**. Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry, Edited by Somenath Mitra ISBN 0-471-32845-6 Copyright 6, John Wiley & Sons, Inc, 2003.

NAFEZ, A. H. et al. Sewage sludge composting: quality assessment for agricultural application. **Environ Monit Assess**, v. 187, n. 709, p. 1–9, 2015.

NAIYA, T. K.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, S. K. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions on activated alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, n. 1, p. 14–26, 2009.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: ASPECTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES AMBIENTAIS**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. 256 p. ISBN: 978-85-7485-186-0.

NETO PEREIRA, J.T. **Manual de compostagem: Processo de baixo custo**. Editora UFV, Viçosa, MG, 81p, 2007.

ONWOSI, C. O. et al. Composting technology in waste stabilization: On the methods, challenges and future prospects. **Journal of Environmental Management**, v. 190, p. 140–157, 2017.

OUATMANE, A.; D’ORAZIO, V.; HAFIDI, M.; SENESI, N. Chemical L1 physicochemical characterization of humic acid-like materials from composts. **Compost Science and Utilization**, V. 10, N. 1, p. 39-46, 2002

PANDEY, A. K.; PANDEY, S. D.; MISRA, V. Stability Constants of Metal- Humic Acid Complexes and Its Role in Environmental Detoxification. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 47, p. 195–200, 2000.

PICCOLO, A. The supramolecular structure of humic substances. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 810–832, 2001.

**PRAEVI Educacional**- Disponível em <http://praevi.com.br/7-acidentes-ambientais-de-grande-impacto-ocorridos-no-brasil>. Acesso em 20-03-19.

PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SILVA, T. O. D. Substâncias húmicas da matéria orgânica do solo: uma revisão de técnicas analíticas e estudos no nordeste brasileiro. **Scientia Plena**, v. 7, n. 5, p. 1–13, 2011.

PROVENZANO, M. R. et al. Assessment of maturity degree of composts from domestic solid wastes by fluorescence and fourier transform infrared spectroscopies. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, p. 5874-5879, 2001.

QIU, Z. et al. A study of cadmium remediation and mechanisms: Improvements in the stability of walnut shell-derived biochar. **Science of the Total Environment**, v. 636, p. 80–84, 2018.

REDDY, D. H. K. et al. Optimization of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) biosorption by chemically modified *Moringa oleifera* leaves powder. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 1077–1086, abr. 2012.

RIGOBELLO, E. S. et al. Comparative characterization of humic substances extracted from freshwater and peat of different apparent molecular sizes. **Rev. Ambient. Água**, v. 12, n. 5, p. 774–785, 2017.

RONQUIM, C. C. **Conceitos de fertilidade do solo e manejo adequado para regiões tropicais EMBRAPA**. Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento. Campinas: Embrapa Monitoramento por Satélite, 26 pgs, 2010

ROSA, A. H. **Desenvolvimento de metodologia para extração de substâncias húmicas de turfas utilizando-se hidróxido de potássio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, 125 pgs, 1998.

ROSA, A. H. **Substâncias Húmicas: Extração, caracterização, novas perspectivas e aplicações**. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade Estadual Paulista, 112 pgs, 2001.

ROSA, C.M.; CASTILHOS, R.M.V.; DICK, D.P.; PAULETTO, E.A.; GOMES, A.S. Teor e qualidade de substâncias húmicas de planossolo sob diferentes sistemas de cultivo. **Cienc. Rural** v.38, n.6, p.1589-1595, 2008.

SAEED, A.; IQBAL, M.; AKHTAR, M. W. Removal and recovery of lead(II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). **Journal of Hazardous Materials**, v. 117, n. 1, p. 65–73, jan. 2005.

SALATI, S.; PAPA, G.; ADANI, F. Perspective on the use of humic acids from biomass as natural surfactants for industrial applications. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 913–922, 2011.

SANTHI T, MANONMANI S, SMITHA T. Kinetics and isotherm studies on cationic dyes adsorption onto annona squmosa seed activated carbon. **Int J Eng Sci Technol** 2:287–295, 2010.

SANTOS, C. H.; **Estudo da Matéria Orgânica e composição elementar de solos arenosos de regiões próximas a São Gabriel da Cachoeira no Amazonas**. Tese apresentada ao Instituto de Química– Universidade São Paulo, São Carlos- SP, 2014.

SANTOS, T. L.; PAES, L.W.C.; **Substâncias Húmicas: um breve relato sobre sua importância e suas interações**. Fundação Centro de Ciências e Educação Superior a Distância do Estado do Rio de Janeiro – CECIERJ, vol.16, ed 13, 2016.

SAO, K. et al. Highly efficient biosorptive removal of lead from industrial effluent. **Environ Sci Pollut Res**, v. 24, p. 18410–18420, 2017.

SARAEIAN, A. et al. Cadmium removal from aqueous solution by low-cost native and surface modified *Sorghum x drummondii* (Sudangrass). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, p. 3322–3331, 2018.

SCAGLIA, B. et al. Investigating organic molecules responsible of auxin-like activity of humic acid fraction extracted from vermicompost. **Science of the Total Environment**, v. 562, p. 289–295, 2016.

SCANCAR, J.; MILACIC, R. A critical overview of Cr speciation analysis based on high performance liquid chromatography and spectrometric techniques. **J. Anal. At. Spectrom.**, 29, 427–443, 2014.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. A state of the art structural concept for humic substances. **Naturwissenschaften**, v. 80, n. 1, p. 29–30, 1993.

SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Three-dimensional models for humic acids and soil organic matter. **Naturwissenschaften**, v. 82, n. 11, p. 487–498, 1995.

SCHULTEN, R.; SCHNITZER, M. The chemistry of soil organic nitrogen: a review. **Biol Fertil Soils**, v. 26, p. 1–15, 1998.

SENESI, N. et al. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 39, p. 1244–1262, 2007.

SEREMETA, D. C. H. et al. Pb<sup>2+</sup> adsorption by a compost obtained from the treatment of tobacco from smuggled cigarettes and industrial sewage sludge. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, p. 797–805, jan. 2019.

SHAH, G. M. et al. Kinetics and equilibrium study of lead bio - sorption from contaminated water by compost and biogas residues. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1–12, 2018.

SILVA, C. . et al. Determination of Smuggled Cigarette Characteristics in Brazil and Their Potential Risk to the Human Health. **Orbital - The Electronic Journal of Chemistry**, v. 8, n. 3, p. 127–137, 2016a.

SILVA, C. P. DA et al. Determinação de metais, umidade, cinzas e pH do tabaco de cigarros consumidos no Brasil. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 2, p. 23, 2016b.

SILVA, C. P. DA; VOIGT, C. L.; CAMPOS, S. X. DE. Determinação de Íons Metálicos em Cigarros Contrabandeados no Brasil. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1249–1259, 2014.

SILVETTI, M. et al. Influence of lead in the sorption of arsenate by municipal solid waste composts: metal (loid) retention, desorption and phytotoxicity. **Bioresource Technology**, v. 225, p. 90–98, 2017.

SMOLYAKOV, B. S.; SAGIDULLIN, A. K.; CHIKUNOV, A. S. Removal of Cd(II), Zn(II), and Cu(II) from aqueous solutions using humic-modified moss (*Polytrichum Comm.*). **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, p. 1015–1020, 2017.

SONG, C. et al. Characterisation of dissolved organic matter extracted from the bio-oxidative phase of co-composting of biogas residues and livestock manure using spectroscopic techniques. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 103, p. 38–50, 2015.

STEVENSON, F. J. **Humus Chemistry Genesis, Composition, Reactions**. 2nd Edition, 512 pgs, 1994.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters**. 3ed, Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996.

SUPER INTERESSANTE. Rodrigues, A.C., **Top 11 – os piores desastres ambientais da história.**, 2018. Disponível em <https://super.abril.com.br/mundo-estranho/top-11-os-piores-desastres-ambientais-da-historia/>. Acesso em 20-03-19.

SUTTON, R.; SPOSITO, G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. **ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY**, v. 39, n. 23, p. 9009–9015, 2005.

ŚWIETLIK, R. Speciation Analysis of Chromium in Waters: Review. **Polish Journal of Environmental Studies** Vol. 7, No. 5, 257-266, 1998.

TAN, K. H. **Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies**, Second Edition. ISBN: 13: 978-1-4822-3446-6, 475 pgs, 2014.

TANG, W. W. et al. Impact of humic/fulvic acid on the removal of heavy metals from aqueous solutions using nanomaterials: A review. **Science of the Total Environment**, v. 468–469, p. 1014–1027, 2014.

TECHNOLOGIES, A. **Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods**. Flame Atomic Absorption Spectrometry Analytical Methods. 2017

TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; DANIELSSON, L. G.; MUNTAU, H.; VAN LEEUWEN, H. P.; ŁOBIŃSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches. **Pure Appl. Chem.** 72:1453-1470, 2000.

UNGUREANU, G. et al. Arsenic and antimony in water and wastewater: Overview of removal techniques with special reference to latest advances in adsorption. **Journal of Environmental Management**, v. 151, p. 326–342, 2015.

USDA **Report and recommendation on organic farming**. Department of Agriculture. 1980. Disponível em <<http://naldc.nal.usda.gov/download/CAT80742660/PDF>>. Acesso em 14/05/19.

USEPA. **METHOD 3005A Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for analysis by FLAA ou ICP spectroscopy** ReVision, 1992.

USEPA. **Waste Sampling**. Disponível em: <[https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/waste\\_sampling302\\_af.r3.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2017-07/documents/waste_sampling302_af.r3.pdf)>.

US.EPA., **Soil Sampling: Method 5035**. Disponível em <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/Soil-Sampling.pdf>, 2014.

VAGHETTI, J. C. P. **Utilização de Biossorventes para Remediação de Efluentes Aquosos Contaminados com Íons Metálicos**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 99 pgs, 2009.

VAN POUCKE, R. et al. Chemical stabilization of Cd-contaminated soil using biochar. **Applied Geochemistry**, v. 88, p. 122–130, 2018.

VIEIRA, W.; SILVA, F.C. **Análise de fertilizantes minerais, organominerais e corretivos**. IN: Silva, F.C. Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes, 2ª edição revisada e ampliada. Brasília, Embrapa Informação Tecnológica, 2009, p 237-395.

WAN, S. et al. Sorption of Lead(II), Cadmium(II), and Copper(II) Ions from Aqueous Solutions Using Tea Waste. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, p. 3629–3635, 2014.

WANG, C. et al. Spectroscopic evidence for biochar amendment promoting humic acid synthesis and intensifying humification during composting. **Journal of Hazardous Materials**, v. 280, p. 409–416, 2014.

WANG, S.; TERDKIATBURANA, T.; TADÉ, M. O. Adsorption of Cu(II), Pb(II) and humic acid on natural zeolite tuff in single and binary systems. **Separation and Purification Technology**, v. 62, n. 1, p. 64–70, 2008.

WERSHAW, R. L. Model for Humus: In Soils and Sediments. **Environmental Science and Technology**, v. 27, n. 5, p. 814–816, 1993.

WHO WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for Drinking-water Quality**. 4th ed. ISBN: 978 92 4 154815 1, 2011.

WORLDOMETERS Disponível em <http://www.worldometers.info/br/>. Acesso em 19-03-19.

**WRAP** – Waste and Resource Action Programme, Guidelines for the Specification of Quality Compost for use in Growing Media. February 2014. Disponível em [www.wrap.org.uk](http://www.wrap.org.uk) acesso em setembro de 2016.

WU, M. et al. Fungicidal activities of soil humic / fulvic acids as related to their chemical structures in greenhouse vegetable fields with cultivation chronosequence. **Nature Scientific Reports**, v. 6, p. 1–10, 2016.

WU, W. et al. Kinetics and reaction chemistry of pyrolysis and combustion of tobacco waste. **Fuel**, v. 156, p. 71–80, 15 set. 2015.

YANG, J. et al. Study on Adsorption of Chromium (VI) by Activated Carbon from Cassava Sludge. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 128, n. 1, 2018.

YANG, L. et al. Modifying hydroxyapatite nanoparticles with humic acid for highly efficient removal of Cu(II) from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 490, p. 9–21, 2016.

ZHANG, L.; SUN, X. Influence of bulking agents on physical, chemical, and microbiological

properties during the two-stage composting of green waste. **Waste Management**, v. 48, p. 115–126, 2016.

ZHANG, M. Adsorption study of Pb ( II ), Cu ( II ) and Zn ( II ) from simulated acid mine drainage using dairy manure compost. **Chemical Engineering Journal**, v. 172, n. 1, p. 361–368, 2011.

ZHANG, S. et al. Characterization of pH-fractionated humic acids derived from Chinese weathered coal. **Chemosphere**, v. 166, p. 334–342, 2017.

ZHOU, Y.; SELVAM, A.; WONG, J. W. C. Evaluation of humic substances during co-composting of food waste, sawdust and Chinese medicinal herbal residues. **Bioresource Technology**, v. 168, p. 229–234, 2014.

ZHU, W. et al. Comparative adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> by cow manure and its vermicompost. **Environmental Pollution**, v. 227, p. 89–97, 2017.

ZITTEL, R. et al. Treatment of smuggled cigarette tobacco by composting process in facultative reactors. **Waste Management**, v. 71, p. 115–121, 2018a.

ZITTEL, R. et al. Composting of smuggled cigarettes tobacco and industrial sewage sludge in reactors : Physicochemical , phytotoxic and spectroscopic study. **Waste Management**, v. 79, p. 537–544, 2018b.