

**LUCIMAR LOPES FIALHO**

**AVALIAÇÃO DE VERMICOMPOSTO COMO FILTRO PARA  
RETENÇÃO DE COBRE, NÍQUEL E ZINCO DE EFLUENTES DA  
INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA E SUA APLICAÇÃO NO  
CULTIVO DA ALFACE**

Tese Apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das  
exigências do Programa de Pós-Graduação  
em Agroquímica, para obtenção do título  
de “*Magister Scientiae*”.

**VIÇOSA  
MINAS GERAIS – BRASIL  
2003**

**LUCIMAR LOPES FIALHO**

**AVALIAÇÃO DE VERMICOMPOSTO COMO FILTRO PARA  
RETENÇÃO DE COBRE, NÍQUEL E ZINCO DE EFLUENTES DA  
INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA E SUA APLICAÇÃO NO  
CULTIVO DA ALFACE**

Tese Apresentada à Universidade  
Federal de Viçosa, como parte das  
exigências do Programa de Pós-  
Graduação em Agroquímica, para  
obtenção do título de “*Magister  
Scientiae*”.

**APROVADA: 17 de julho de 2003**

---

Prof. Paulo Roberto Cecon  
(Conselheiro)

---

Prof. Júlio César Lima Neves

---

Prof. Eduardo de Sá Mendonça

---

Prof. Antônio Teixeira de Matos

---

Prof. Cláudio Pereira Jordão  
(Orientador)

À Deus.

Aos meus queridos pais, João e Maria Eugênia, pela luta, pelo apoio,  
incentivo, amor e dedicação.

Ao meu irmão, Marcelito, pelo incentivo.

Com todo o meu amor,  
dedico.

“Ainda que eu falasse as línguas dos homens e dos anjos, se não tiver amor, sou como o bronze que soa, ou como o címbalo que retine. Mesmo que eu tivesse o dom da profecia, e conhecesse todos os mistérios e toda a ciência; mesmo que tivesse toda a fé, a ponto de transportar montanhas, se não tiver amor, não sou nada. Ainda que distribuísse todos os meus bens em sustento dos pobres, e ainda que entregasse o meu corpo para ser queimado, se não tiver amor, de nada valeria!”

(I Coríntios 13, 1-3)

## AGRADECIMENTO

À Deus, por mais esta realização.

À Universidade Federal de Viçosa, especialmente ao Departamento de Química, pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

Ao Departamento de Solos, pelo material e espaço cedido para a montagem do experimento.

À CAPES, pela bolsa de estudos concedida.

Ao professor Cláudio Pereira Jordão, pela orientação e pelo apoio.

Aos professores Júlio César Lima Neves e Eduardo de Sá Mendonça, pelas inúmeras sugestões, pela constante disponibilidade em ajudar e pela amizade.

Ao professor Paulo Roberto Cecon, pelas sugestões, amizade e pela ajuda nas análises estatísticas.

Aos Professores Renildes Lúcio Fontes e Antônio Teixeira de Matos, pelas sugestões na elaboração do trabalho.

Ao José Luiz, pelas análises realizadas no Espectrofotômetro de Absorção Atômica e pela amizade.

Aos funcionários do Departamento de Química: Marisa, Onesina e Rubens, e do Departamento de Solos: Dimas, Beto, Cláudio, Fernando e Jairo pela boa vontade em ajudar.

Às amigas Simone Quintão, Andréia Magaton e Marisa Takayama pelo apoio, incentivo e pela paciência nos momentos difíceis.

Ao Claudinei, Mário, Anízio, Alberto, Reinaldo, Jussara e Robson pela amizade.

Aos colegas do Laboratório de Química Analítica Ambiental: Débora, Denise, Fernanda, Raquel e Wallace, pela ajuda e pelo bom ambiente de trabalho.

A todos os professores e funcionários do Departamento de Química, em especial ao professor Paulo Gontijo (O Mestre).

A todos que, de uma forma direta ou indireta, contribuíram na execução deste trabalho.

## BIOGRAFIA

LUCIMAR LOPES FIALHO, filha de João Lopes Fialho e Maria Eugênia Gonçalves Fialho, nasceu em Viçosa, Minas Gerais, em 3 de setembro de 1977. Em março de 1997, ingressou na Universidade Federal de Viçosa, diplomando-se em Licenciatura em Química em março de 2001 e Bacharelado em agosto de 2001.

Em agosto de 2001, iniciou o curso de mestrado em Agroquímica nessa mesma instituição.

Tendo cumprido todas as exigências para a obtenção do título de “*Magister Scientiae*”, defendeu a tese no dia 17 de julho de 2003.

## Índice

Resumo .....	x
Abstract .....	xii
1. Introdução .....	1
2. Revisão de Literatura .....	4
2.1. Galvanoplastia.....	4
2.2. Metais pesados .....	5
2.3. Remoção de metais pesados.....	6
2.4. Vermicompostagem .....	7
2.5. Matéria orgânica e substâncias húmicas .....	8
2.6. Mineralização da matéria orgânica e absorção de metais pelas plantas .....	9
2.7. Mobilidade e retenção de metais.....	12
2.8. Biodisponibilidade de metais pesados no solo .....	16
3. Material e Métodos .....	18
3.1. Caracterização física, química e mineralógica de vermicomposto de esterco bovino.....	18
3.1.1. Umidade .....	18
3.1.2. Matéria orgânica .....	19
3.1.3. Cinzas.....	19
3.1.4. pH.....	19
3.1.5. Concentração de metais .....	19

3.1.6. Titulação potenciométrica.....	20
3.1.7. Grupos carboxílicos .....	20
3.1.8. Composição elementar.....	21
3.1.9. Infravermelho.....	21
3.1.10. Granulometria .....	21
3.1.11. Difração de raios X.....	21
3.2. Caracterização física e química de efluentes .....	22
3.3. Experimento 1: Utilização de vermicomposto como filtro para retenção de Cu, Ni e Zn.....	22
3.4. Experimento 2: Avaliação da disponibilidade de metais e da absorção pela alface .....	24
3.5. Instrumentos.....	30
3.5.1. Aparelho Analisador CHNS .....	30
3.5.2. Balança.....	30
3.5.3. Chapa aquecedora .....	30
3.5.4. Difratorômetro de raios X.....	30
3.5.5. Espectrofotômetro de absorção atômica .....	30
3.5.6. Espectrofotômetro de IV.....	31
3.5.7. Espectrofotômetro UV/VIS .....	31
3.5.8. Medidor de pH.....	31
3.5.9. Mufla.....	31
3.5.10. Moinho.....	31
3.6. Reagentes e brancos .....	32
4. Resultados e Discussão.....	33
4.1. Caracterização de vermicomposto e de efluentes.....	33
4.2. Avaliação da retenção de metais pelo vermicomposto.....	41
4.3. Disponibilidade de Cu, Ni e Zn no solo .....	50
4.3.1. Variação de pH no substrato antes e após o cultivo .....	53
4.4. Efeito dos metais na produção de alface .....	54
4.5. Concentrações de Cu, Ni e Zn na planta .....	57
4.6. Conteúdos de Cu, Ni e Zn na planta.....	62
4.7. Partição do conteúdo de Cu, Ni e Zn entre parte aérea e raiz .....	66
4.8. Correlações entre as concentrações dos metais extraídas pelo DTPA e o que foi absorvido pelas plantas .....	67

5. Conclusões .....	69
6. Referências Bibliográficas .....	71
Apêndice.....	81

## Resumo

FIALHO, Lucimar Lopes, M. S., Universidade Federal de Viçosa, julho de 2003.  
**Avaliação de vermicomposto como filtro para remoção de cobre, níquel e zinco de efluentes da indústria de galvanoplastia e sua aplicação no cultivo da alface.**  
Orientador: Cláudio Pereira Jordão. Conselheiros: Paulo Roberto Cecon e Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

Os efluentes de indústria de galvanoplastia são considerados importantes fontes de contaminação por metais pesados de águas superficiais. A fim de se obter alternativas de tratamento dos efluentes de indústria de galvanoplastia, vermicomposto de esterco bovino foi utilizado como filtro para remoção de Cu, Ni e Zn. Os efluentes foram caracterizados quanto à concentração de metais e valores de pH. Alíquotas sucessivas dos efluentes foram passadas através do vermicomposto em colunas de vidro, sendo a concentração do metal avaliada no eluato. As alíquotas foram adicionadas às colunas até que a concentração no eluato alcançasse os valores estabelecidos pelo CONAMA para emissão de efluentes nos cursos d'água. A retenção de Cu pelo vermicomposto foi avaliada em pH natural do efluente (2,0), enquanto que as retenções de Zn e Ni foram avaliadas em pH natural (6,9 e 7,4, respectivamente) e em pH 2,0. Após enriquecimento do vermicomposto com Cu, Ni ou Zn foi avaliada a possibilidade de aplicação desse material na agricultura, como fertilizante para a produção da alface. Conduziu-se experimento em casa de vegetação utilizando-se solos tratados com adubação mineral ou vermicomposto. Foram aplicados quatro vermicompostos (natural, enriquecido com Cu, enriquecido com Ni e enriquecido com Zn) em quatro doses (25, 50, 65 e 80 t ha<sup>-1</sup>). Avaliou-se o efeito do enriquecimento do vermicomposto na produção de alface, na disponibilidade dos metais no substrato, pela extração com DTPA, nas concentrações e nos conteúdos dos metais na parte aérea e raízes das plantas. Os resultados mostraram que em pH natural dos efluentes ocorreu maior retenção de Ni e Zn do que em pH 2,0. A utilização do vermicomposto mostrou-se eficiente na remoção dos metais dos efluentes e na elevação do pH dos mesmos. A utilização de vermicompostos enriquecidos com metais, a partir da dose de 50 t ha<sup>-1</sup>,

quando comparados ao de vermicomposto natural, resultou em diminuição na produção de alface. As concentrações dos metais nas plantas dos tratamentos com os vermicompostos enriquecidos foram, em geral, superiores às das plantas do tratamento com vermicomposto natural. As concentrações de Cu na parte aérea da alface, no tratamento com vermicomposto enriquecido com este metal, ficaram abaixo dos valores considerados críticos para plantas, porém as concentrações nas raízes foram relativamente altas. As concentrações de Ni e Zn na parte aérea das plantas, nos tratamentos com vermicomposto enriquecido com os respectivos metais, ficaram acima dos níveis críticos para plantas. Os coeficientes de correlação entre as concentrações dos metais obtidos pelo DTPA e as acumuladas na planta variaram de 0,835 a 0,950. A utilização dos vermicompostos enriquecidos pode ser recomendada, desde que estudos sejam conduzidos de modo a avaliar o crescimento de plantas, considerando a aplicação de vermicomposto com menor concentração dos metais e/ou misturados com vermicomposto natural.

## Abstract

FIALHO, Lucimar Lopes, M. S., Universidade Federal de Viçosa, July of 2003.  
**Evaluation of vermicompost as a filter for copper, nickel and zinc removal from electroplating wastes and its use for lettuce production.** Adviser: Cláudio Pereira Jordão. Committee members: Paulo Roberto Cecon and Renildes Lúcio Ferreira Fontes.

One of the most important sources of heavy metal contamination in surface waters is the discharge of effluents from electroplating industry. Substitution of conventional systems of effluent treatment is of particular importance. For this purpose, vermicompost of cattle manure was used for the removal of Cu, Ni and Zn from electroplating effluents. Measurements of pH and metal concentrations were used for effluent characterisation. Glass columns were loaded with vermicompost and effluents were passed through it. Metal concentrations were then measured in the eluate. In the case where the metal concentration was above the value established by the Brazilian Environmental Standards, it was not necessary to add another aliquot of effluent to the columns. The Cu sorption experiments were performed at the natural pH (2.0) of the effluent. For Ni and Zn, the retention was conducted in both natural pH (7.4 and 6.9, respectively) and pH 2.0. Vermicompost residues obtained from this process were used for lettuce production. Experiment in pots for plant nutrition was conducted by using treatments that included soil amended with either mineral fertiliser or vermicompost. It

was applied four vermicompost samples (natural, enriched with Cu, Ni or Zn) and four doses of vermicompost (25, 50, 65 and 80 t ha<sup>-1</sup>). The production of lettuce as well as the availability of metals extracted with DTPA was evaluated. The metal concentration in the aerial parts and roots of plants was also examined. The results showed that greater retention values for Ni and Zn were obtained at the natural pH of the effluents as compared with that of pH 2.0. The vermicompost was found to be efficient in removing metals from the electroplating wastes, as well as in the increase of its pH values. The use of enriched vermicompost to leave 50 t ha<sup>-1</sup> as compared with natural vermicompost were lettuce production decreased. The metal concentrations in the plants treated with enriched vermicompost were, in general, higher than those treated with natural vermicompost. The Cu concentrations in the aerial part of the lettuce treated with Cu enriched vermicompost were below the critical values for plants. However, the Cu concentrations in roots were found to be relatively high. The Ni and Zn concentrations in the aerial part of lettuce produced with enriched vermicompost were above the critical values for plants. The correlation coefficients among available concentrations of metals extracted with DTPA and accumulated in the plants varied from 0,835 to 0,950. The use of enriched vermicompost might be recommended if further studies are conducted to evaluate the growth of plants. One may consider that enriched vermicompost application containing smaller metal concentrations and/or mixed with natural vermicompost could be indicated as fertiliser.

## 1. Introdução

A degradação da natureza, em razão do uso excessivo e às vezes inadequado dos recursos naturais, resulta em problemas que atingem o próprio homem, exigindo deste uma atitude mais séria em relação ao meio ambiente, buscando maneiras de preservá-lo para as gerações futuras. Um dos grandes problemas ambientais da atualidade é a enorme quantidade de efluentes liberados pelas indústrias. Estes, quando dispostos sem tratamento no ambiente, poluem o solo, as águas superficiais e subterrâneas, além de prejudicar a qualidade de vida da população. Uma vez lançados no meio ambiente, os metais pesados tendem a acumular-se no solo e nas plantas, atingindo diversos níveis da cadeia alimentar, podendo afetar a saúde humana. Isso não significa que todo metal presente no solo atingirá a cadeia alimentar. Apenas parte dos metais no solo são disponíveis para a absorção pelas plantas (COSTA et al., 1994).

A descarga de efluentes de indústrias de galvanoplastia é considerada uma das fontes importantes de contaminação por metais pesados de águas superficiais (FÖRSTNER e WITTMANN, 1981). A galvanoplastia é um processo químico no qual a superfície de um metal é recoberta por uma fina camada de outro metal, como Cu, Ni ou Zn. Esta técnica é empregada com fins decorativos, para melhorar a resistência e/ou proteger um objeto sujeito aos efeitos da corrosão.

Redução significativa de íons de metais no ambiente pode ocorrer mediante a utilização de substâncias húmicas, presentes na matéria orgânica de vermicomposto,

pois essas apresentam grande quantidade de sítios ativos disponíveis que interagem quimicamente com os metais (JORDÃO, et al., 2002).

A decomposição de resíduos orgânicos aumenta até cinco vezes quando são utilizadas minhocas da espécie *Eisenia foetida*. O produto obtido apresenta alta capacidade de troca catiônica e de retenção de umidade, bem como mineralização mais lenta que o esterco bovino. A fração orgânica do vermicomposto representa aproximadamente 50% de seu peso (SENESI et al., 1989). No processo de compostagem do esterco bovino com microorganismos há incremento de até 30% no conteúdo de substâncias húmicas no material (AQUINO et al., 1992).

A matéria-prima utilizada para produção de material humificado a partir da vermicompostagem pode ser advinda de uma variedade de rejeitos, desde que seja rica em matéria orgânica. Não é aconselhável a utilização de esterco provenientes de criações intensivas de aves em geral, uma vez que podem apresentar elevada temperatura de fermentação (90° C) e forte acidez (VIEIRA, 1995). Segundo HAIME e HUHTA (1986) deve-se dar atenção especial ao tamanho da pilha de material, a fim de evitar temperaturas acima de 35° C, que inviabilizam a sobrevivência das minhocas.

Diferentes resíduos podem ser usados no processo de vermicompostagem: lixo urbano (ALVES e PASSONI, 1997), esterco suíno (ANTIYEH et al., 1999), resíduos de decomposição de leguminosas (KAMERGAM et al., 1999), lodo de esgoto urbano, bagaço de cana-de-açúcar (SILVA et al., 2002), entre outros. O vermicomposto também pode ser obtido quando esterco bovino, junto com terra, é usado na dieta de minhoca. As espécies mais utilizadas nesse processo são: *Eisenia foetida* (vermelha da Califórnia), *Lumbricus rubellus* (vermelha), *Allolobophora caliginosa* (do campo) e *Lumbricus terrestris* (da noite). Dentre elas, a vermelha da Califórnia tem sido, atualmente, a preferida pelos criadores (KIEHL, 2001).

A utilização do vermicomposto tem se mostrado como uma boa alternativa para a substituição de sistemas convencionais de tratamento de efluentes. Após o processo de tratamento, o vermicomposto poderá ainda ser utilizado em práticas agrícolas; o que, em última análise, deve reduzir ainda mais os custos de operação de um sistema de tratamento desta natureza. Este produto, além de aumentar o teor de matéria orgânica do solo, enriquece-o com micronutrientes (Cu, Ni e Zn), necessários ao pleno desenvolvimento das plantas (JORDÃO et al., 2002).

A presença de metais no vermicomposto também pode contribuir para a introdução dos mesmos no solo, sendo portanto, necessário avaliar a presença de

contaminantes e nutrientes nos solos e nas culturas agrícolas. Baixas concentrações, disponíveis destes metais, são benéficas, mas quando muito altas tornam-se prejudiciais.

A fim de se obter uma forma alternativa de tratamento de efluentes industriais, realizou-se a caracterização do vermicomposto que foi utilizado como filtro na retenção de metais pesados (Cu, Ni e Zn), dos efluentes de indústria de galvanoplastia. Em seguida, este material usado como filtro foi utilizado no cultivo de alface.

Este trabalho teve como objetivos: caracterizar física e quimicamente amostra de vermicomposto de esterco bovino; determinar o pH dos efluentes de galvanoplastia e a concentração de alguns metais nos mesmos; estimar a capacidade de retenção de metais dos efluentes pelo vermicomposto, até os limites estabelecidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para emissão de efluentes nos cursos d'água; avaliar a produção da alface utilizando o vermicomposto natural e os enriquecidos com metais; determinar a biodisponibilidade de metais pesados no solo; avaliar a concentração de metais nas plantas; avaliar a lixiviação de metais pesados no solo que recebeu aplicação de vermicomposto previamente enriquecido; fornecer subsídios para o estabelecimento de um programa de tratamento de resíduos líquidos da indústria de galvanoplastia, utilizando o vermicomposto como material de retenção dos metais, com posterior aplicação desse material em horticultura.

## **2. Revisão de Literatura**

### **2.1. Galvanoplastia**

O crescimento rápido da indústria automobilística, do mercado de bijuterias douradas e prateadas e da indústria de enlatados propiciou o desenvolvimento acelerado dos processos de galvanoplastia (BUZZONI, 1988). A necessidade de boa resistência dos materiais à corrosão tem aumentado nos últimos anos. Com isso, novas técnicas de eletrodeposição têm sido desenvolvidas (FAVARON e ALEIXO, 2001).

O processo da galvanoplastia é, em linhas gerais, uma simples aplicação dos princípios fundamentais que regem o fenômeno da eletrólise. O objeto a ser recoberto é ligado ao polo negativo (cátodo) de uma bateria e é mergulhado em uma solução salina do metal a ser depositado. O ânodo normalmente é constituído do mesmo metal presente na solução salina. A quantidade de metal depositada sobre a peça em tratamento é diretamente proporcional à intensidade da corrente elétrica aplicada, que deve ser contínua, embora a tensão deve ser baixa.

Antes de se aplicar o processo de galvanização, é necessário preparar cuidadosamente a peça, cuja superfície, além de perfeitamente lisa, deve estar livre de poeira, óleo, ferrugem ou outras impurezas, principalmente aquelas constituídas de óxidos. O processo de galvanoplastia recebe diferentes nomes de acordo com o revestimento feito no objeto, como por exemplo: cobreamento, niquelagem e zincagem.

Os metais mais usados em galvanoplastia são: cobre, níquel, cromo, zinco, prata, chumbo, estanho, ouro, cádmio, antimônio e índio. Zinco, cádmio, níquel e chumbo são usados normalmente quando se deseja proteção contra a corrosão; cobre, cromo, prata e ouro são muito empregados tendo em vista efeitos decorativos; prata e platina são usadas na cobertura de contatos elétricos; antimônio, índio e cromo nas superfícies de atrito de mancais de máquinas.

Os banhos eletrolíticos que fazem revestimentos metálicos devem ser utilizados em determinada seqüência: a peça a ser cromada necessariamente precisa ser primeiro cobreada, depois niquelada e, por fim, receber uma camada de cromo. O níquel não dá boa adesão ao aço, por isso, intermediariamente, faz-se a deposição prévia do cobre, que tem boa adesão com ambos. A galvanoplastia engloba também os processos em que se faz a reprodução de certas peças pela deposição eletroquímica de metal em moldes próprios.

É necessário o desenvolvimento de formas de tratamento adequado de efluentes das atividades industriais de galvanoplastia, pois estas constituem um processo com alta potencialidade de poluir os ecossistemas aquáticos.

Alguns metais pesados são tóxicos e não são removidos pela maioria dos tratamentos biológicos de efluentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico.

Como o meio mais usual de contaminação por metais pesados é por descarga de efluentes não tratados em rios e lagoas, fez-se necessário o estabelecimento de normas para o lançamento de efluentes. Os valores máximos permitidos de metais pesados que podem estar em um determinado efluente foram estabelecidos em 1986, pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente – CONAMA (BRASIL, 1986).

## **2.2. Metais pesados**

Por definição, metais pesados são elementos que têm peso específico maior que  $5 \text{ g cm}^{-3}$ . A expressão metal pesado engloba metais, semi-metais e mesmo não metais, como o selênio. Essa expressão também é usada para designar os metais classificados como poluentes do ar, água, solo, plantas e alimentos, ou seja, do meio ambiente em geral (MALAVOLTA, 1994). Alguns deles são benéficos em pequenas quantidades

para microorganismos, plantas e animais; porém, em concentrações elevadas, tornam-se perigosos, pois são introduzidos na cadeia alimentar, podendo contaminar as plantas, os animais e o homem (COOKER e MATTHEUS, 1983).

Nas últimas décadas tem aumentado muito a quantidade desses elementos despejados no ambiente, em razão de sua maior utilização nos processos industriais ou de seu descarte como resíduos de mineração (McBRIDE, 1995; RAVEN e LOEPPERT, 1997), causando preocupação quanto aos riscos de contaminação do meio ambiente.

Os metais pesados representam um grupo de poluentes que requer tratamento especial, pois não são degradados biológica ou quimicamente, de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem se tornar ainda mais perigosos quando interagem com alguns componentes existentes no solo (COSTA, 1991).

As principais fontes de poluição por metais pesados são provenientes dos efluentes industriais, de mineração e das lavouras (AGUIAR et al., 2002).

Para JARDIM (1983), a poluição aquática por metais pesados é considerada como uma das formas mais nocivas de poluição ambiental, uma vez que tais metais não são degradáveis e tendem a acumular-se em organismos vivos, cujas consequências poderão ir desde a dizimação da biota até à intoxicação e envenenamento de seres vivos.

A preocupação com o nível de metais pesados advém da capacidade de sua retenção pelo solo, da sua movimentação no perfil deste, da possibilidade de atingirem o lençol freático e, sobretudo, da sua absorção pelas plantas, podendo atingir, assim, a cadeia alimentar (JONES e JARVIS, 1981). Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes, lhes conferem propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos (TAVARES e CARVALHO, 1992).

### **2.3. Remoção de metais pesados**

AGUIAR et al. (2002) citam alguns dos vários processos utilizados para remoção de metais pesados presentes em efluentes industriais, como precipitação por via química, adsorção em carvão ativado ou alumina e oxirredução. Métodos alternativos incluem ultrafiltração, remoção por biomassa de plantas aquáticas, utilização de matéria orgânica morta, emprego de microorganismos, precipitação de

metais por solos incinerados, precipitação e flotação de sulfetos e resinas de troca iônica.

As resinas de troca iônica são muito utilizadas nas indústrias para a remoção de íons em água potável, ou em águas de caldeira, e na purificação de substâncias orgânicas e inorgânicas. Entretanto, a utilização desse material no tratamento de efluentes contendo metais pesados é economicamente inviável.

A precipitação, assim como os métodos físicos, promove somente uma mudança de fase dos compostos, não eliminando completamente o problema ambiental.

A incineração constitui-se um dos procedimentos mais clássicos para a degradação de resíduos e espécies contaminantes; no entanto, a sua utilidade é muito duvidosa, porque além de ser um processo muito caro, pode levar à formação de compostos mais tóxicos que o próprio efluente (FREIRE et al., 2000).

O estudo de novas alternativas para o tratamento dos inúmeros efluentes industriais atualmente produzidos, continua sendo uma das principais armas de combate ao fenômeno de contaminação antropogênica (FREIRE et al., 2000).

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

#### **2.4. Vermicompostagem**

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

Para ser compatível com o uso na agricultura, o composto tem que ser transformado em matéria orgânica suficientemente estabilizado (KIEHL, 1985). A vermicompostagem é uma técnica que vem sendo largamente utilizada para estabilização de matéria orgânica recente, em curto período de tempo. Essa

estabilização é realizada pelo metabolismo das minhocas ao se alimentarem desse material. O vermicomposto é o produto final, estabilizado, da vermicompostagem.

As minhocas ingerem diariamente quantidade de material equivalente ao seu próprio peso. De todo material ingerido por elas, cerca de 60 % é transformado em vermicomposto. Elas ingerem e digerem os resíduos orgânicos, dejetando excremento com forma especial, constituídos de agregados de terra e matéria orgânica, que recebem o nome de coprólito. Esses coprólitos contêm nutrientes de plantas em alta concentração devido ao metabolismo da minhoca. O material dejetado encontra-se em estado mais avançado de humificação, sendo de fácil assimilação pelas raízes das plantas. Os coprólitos são pobres em argila e ricos em matéria orgânica, nitrato, fósforo, potássio, cálcio e magnésio. Apresentam elevada capacidade de troca catiônica, saturação por bases, umidade e capacidade de neutralização dos solos originais, quer eles sejam ácidos ou alcalinos (LANDGRAF et al., 1999).

O vermicomposto, também conhecido como húmus, que é rico em matéria orgânica, reconstitui a estrutura física e biológica do solo. Atuando como fertilizante natural, neutraliza o pH do solo, eleva a concentração de nutrientes e a resistência das plantas contra pragas e doenças (LANDGRAF et al., 1999). Em decorrência, diminui a necessidade da adubação química e do uso de agrotóxicos.

Uma matéria-prima comumente empregada na vermicompostagem é o esterco bovino. Todavia, Waksman (1938), citado por AQUINO et al. (1994), já considerava que uma avaliação dos resultados obtidos a partir da utilização do esterco bovino na obtenção do vermicomposto torna-se difícil, algumas vezes, quando diferentes experimentos são comparados. Isto, em função da qualidade do próprio esterco ser consideravelmente variável em decorrência da espécie animal, da raça, da idade e do material utilizado como cama, sendo que o regime alimentar é o que mais pode sofrer interferência do criador, alterando a qualidade e quantidade do alimento e, conseqüentemente, a dos dejetos.

## **2.5. Matéria orgânica e substâncias húmicas**

A matéria orgânica pode ser convenientemente dividida em duas frações distintas: fração húmica e fração não-húmica. A fração não-húmica inclui todas as classes de compostos presentes nos organismos vivos, tais como carboidratos, proteínas,

peptídios, ácidos graxos, ligninas e outros. A fração húmica é formada por substâncias de peso molecular mais elevado e variável. Essas substâncias não apresentam características químicas e físicas bem definidas, apresentam coloração amarela à marrom escura e são classificadas de acordo com a solubilidade: ácido húmico é a fração da substância húmica solúvel em álcali; ácido fúlvico é a fração solúvel em ácido e álcali e humina é insolúvel em ambos (STEVENSON, 1982a; KUMADA, 1987).

Vários trabalhos têm demonstrado que as substâncias húmicas podem influenciar a acumulação de nutrientes e o crescimento vegetal e apresentar potencial bioativos (VAUGHAN e MALCOLM, 1985; FAÇANHA et al., 2002). Os efeitos das substâncias húmicas sobre o metabolismo das plantas foram resumidos por NANNIPIERI et al. (1993) como resultado (a) da influência positiva sobre o transporte de íons facilitando a absorção; (b) do aumento da respiração e da velocidade das reações enzimáticas do ciclo de Krebs, resultando em maior produção de ATP; (c) do aumento no conteúdo de clorofila; (d) do aumento na velocidade e síntese de ácidos nucléicos; (e) do efeito seletivo sobre a síntese protéica; (f) do aumento ou inibição da atividade de diversas enzimas. No entanto, os aspectos moleculares primariamente envolvidos nessas respostas não foram ainda elucidados.

## **2.6. Mineralização da matéria orgânica e absorção de metais pelas plantas**

Para as plantas utilizarem os nutrientes contidos no vermicomposto é necessária a transformação das moléculas orgânicas através da decomposição. A mineralização é o nome do processo de transformação de um elemento que faz parte de um composto orgânico para elemento mineral simples que poderá ser útil para as plantas, já que estas somente absorvem nutrientes sob esta forma (BALDISSERA, 1991; KIEHL, 1998).

A mineralização da matéria orgânica está relacionada com a formação de compostos minerais, em geral solúveis ou gasosos, e tem relação direta com a atividade microbiana do solo. Para KEENEYE e SAHRAWAT (1986), os fatores mais influentes são aeração, umidade, temperatura, pH, textura e composição mineralógica do solo, disponibilidade de nutrientes e a planta. Entre os fatores relacionados com a natureza dos compostos orgânicos, destacam-se a relação C/N e a natureza dos materiais a serem mineralizados.

Geralmente distingue-se a mineralização primária, que afeta a matéria orgânica fresca (restos animais e vegetais) que não está intimamente associada à complexos húmicos argilosos, da mineralização secundária dos compostos húmicos, em geral mais lenta, já que as ligações existentes com a fração mineral retardam o processo de mineralização.

Os compostos previamente mineralizados podem se reorganizar, tais como o fósforo e o nitrogênio, esse é o processo biológico de síntese; por esta via uma parte dos compostos minerais liberados é reincorporada aos compostos húmicos (Figura 1).

Segundo SCHERER et al. (1984), os adubos orgânicos apresentam, em geral, maior efeito residual no solo que os de origem mineral. Isto é explicável pela lenta mineralização dos compostos orgânicos o que torna os nutrientes disponíveis por maior período de tempo, uma vez que ficam menos sujeitos às reações químicas do solo, ao contrário do que acontece com os adubos minerais. No caso específico do nitrogênio, por exemplo, o adubo orgânico tende a suprir este nutriente por mais tempo com a mineralização lenta dos compostos orgânicos, enquanto que, quando na forma mineral, está sujeito a maiores perdas por lixiviação e volatilização.

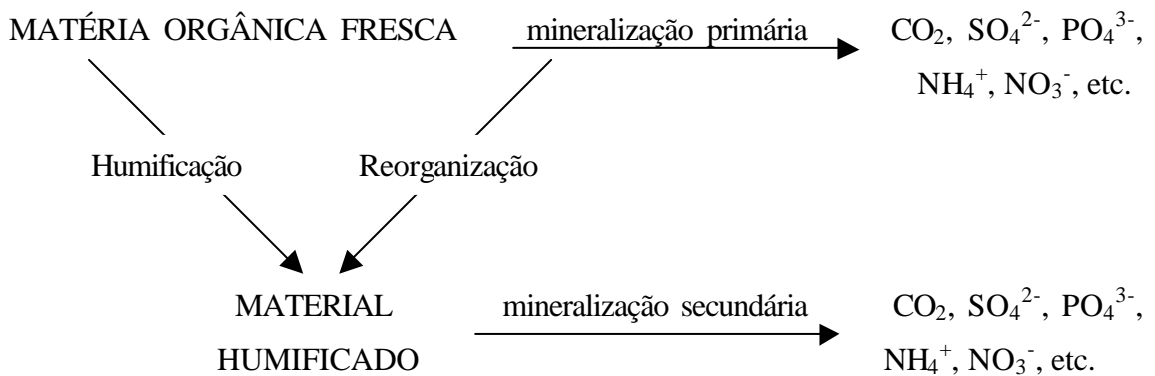


Figura 1 – Esquema de formação dos compostos proposto por DUCHAUFOR (1984).

Alguns elementos como o Cu, Ni e Zn, classificados como metais pesados, são essenciais às plantas. O cobre é um dos elementos mais importantes para plantas e animais. No entanto, se plantas e animais são expostos a concentrações elevadas do metal biodisponível, a bioacumulação pode ocorrer, com possíveis reações tóxicas (PEZZAROSSA et al., 1990).

A concentração média de cobre total encontrada no solo é de, aproximadamente, 30 mg kg<sup>-1</sup> (LINDSAY, 1979). O elemento pode estar complexado com a fração orgânica e a inorgânica. Diversos compostos solúveis e insolúveis são capazes de reagir com o cobre, sendo solúveis os complexos formados com o ácido fúlvico (SILVEIRA et al., 1999).

O níquel é um micronutriente essencial para as plantas. Está quimicamente relacionado com o ferro e o cobalto. Encontra-se preferencialmente em sistemas biológicos na forma de Ni<sup>2+</sup>, mas pode ser encontrado como Ni<sup>+</sup> e Ni<sup>3+</sup>. O níquel forma complexos estáveis, como por exemplo, com cisteína e citrato, além de formar várias ligações coordenadas níquel-enzimas. É um micronutriente essencial para um grande número de bactérias. Em muitas plantas o conteúdo de níquel nos órgãos vegetativos varia de 1 a 10 µg g<sup>-1</sup> em peso seco. Nível crítico de toxicidade de níquel é apresentado em plantas sensíveis quando a concentração apresenta-se acima de 10 µg g<sup>-1</sup>, em relação à matéria seca. Em espécies moderadamente toleráveis a concentração tóxica está acima de 50 µg g<sup>-1</sup>, em relação à matéria seca (MARSCHNER, 1995).

O zinco também é considerado um micronutriente essencial às plantas. Frequentemente, a toxicidade de zinco leva à clorose das folhas jovens, que pode ser devida à deficiência, por exemplo, de ferro ou magnésio, pois há uma grande similaridade entre os raios dos íons Zn<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> (MARSCHNER, 1995).

A concentração total de zinco no solo varia entre 10 e 300 mg kg<sup>-1</sup>, com uma média de 50 mg kg<sup>-1</sup> (LINDSAY, 1979). Ocorre no meio ambiente principalmente no estado de oxidação +2, seja como íon livre hidratado ou como complexos e compostos solúveis e insolúveis.

As espécies olerícolas, cujo sistema de exploração se baseia no cultivo intenso e contínuo, possuem grande capacidade de extração de elementos do solo (FURLANI et al., 1978). Assim, essas espécies são potenciais acumuladoras de metais pesados quanto cultivadas em solos contaminados. Dentre as olerícolas, a alface é considerada a principal acumuladora de metais pesados, principalmente Zn, Cu e Pb (HUE et al., 1988; BOON e SOLTANPOUR, 1972). Sendo assim, ela pode ser usada como um bioindicador de contaminação do solo.

## 2.7. Mobilidade e retenção de metais

A possibilidade de contaminação ambiental por metais pesados está diretamente relacionada com os processos de adsorção-dessorção desses elementos nos solos. A matéria orgânica desempenha importante papel na adsorção de metais, devido à grande quantidade de sítios ativos disponíveis presentes nas substâncias húmicas (ácidos húmicos e fúlvicos). Essas substâncias, também conhecidas como polímeros naturais, são ricas em grupos funcionais com cargas negativas. A Figura 2 apresenta um modelo da estrutura de uma molécula de ácido húmico, onde podem ser observados os grupos funcionais oxigenados distribuídos nos anéis aromáticos (SCHULTEN e SCHNITZER, 1997).

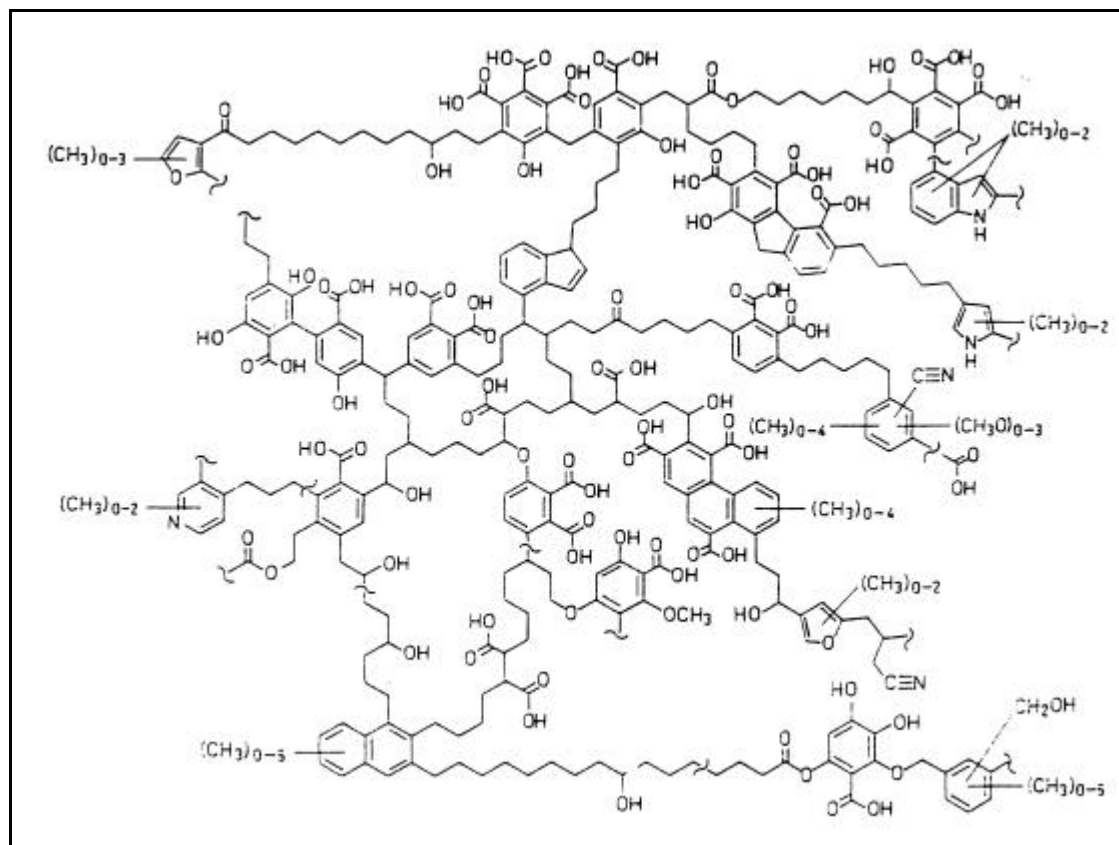


Figura 2 – Esquema da estrutura biomacromolecular do ácido húmico desenvolvida por Schulten e Schnitzer (1993) (citado por SCHULTEN e SCHNITZER, 1997). Os símbolos ~ representam seqüências de cadeias alifáticas de comprimento variável.

Os cátions metálicos, ao interagirem com moléculas húmicas, podem deslocar átomos de hidrogênio de seus grupamentos funcionais, resultando na formação de sais complexos. A complexação dos metais com as substâncias húmicas, ou com os compostos produzidos por microorganismos e pelas plantas, ocorre principalmente por reação com os grupos carboxílicos e/ou hidroxilas fenólicas e alcoólicas (STEVENSON e FITCH, 1986).

A formação de complexos orgânicos por meio da quelatação é um importante mecanismo de retenção dos metais. O termo quelatação é segundo ELLIS e KNEZEK (1977), utilizado na denominação da reação de equilíbrio entre um íon metálico e um agente complexante, sendo caracterizada pela formação de mais de uma ligação entre o metal e grupos funcionais do complexante, que resulta na formação de uma estrutura anelar que incorpora este íon metálico. A estrutura exata dos complexos formados não é bem conhecida, mas modelos têm sido propostos como os citados por CAMARGO (1988) mostrados na Figura 3.

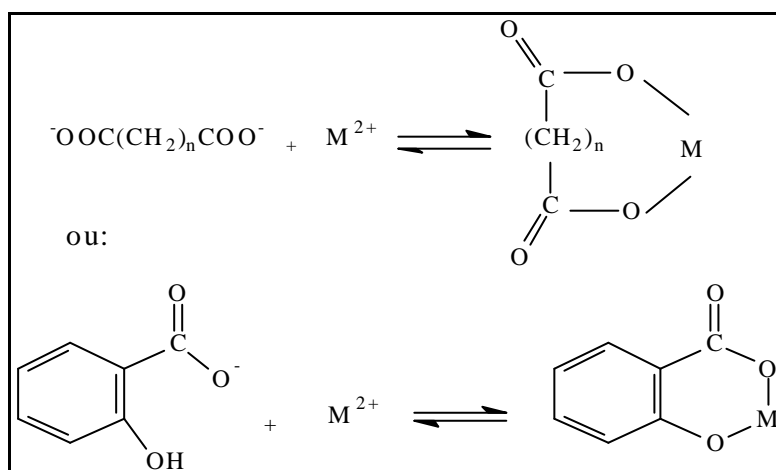


Figura 3 – Estruturas propostas para formação de complexos.

A estabilidade de um complexo metal-quelato é determinada por fatores como o número de átomos que formam a ligação com o íon metálico, o número de anéis que são formados, a natureza e concentração dos íons metálicos e o pH. A sucessão de estabilidade para alguns cátions divalentes é a seguinte:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$  (STEVENSON, 1994).

Por outro lado, os minerais de argila presentes no solo também são responsáveis pela retenção de metais, principalmente pela presença de cargas elétricas de superfície

(STEVENSON, 1982b). A adsorção dos metais aos óxidos dos solos pode ocorrer por forças eletrostáticas ou por meio da formação de ligações covalentes, com OH e O na superfície desses colóides (SCHWERTMANN e TAYLOR, 1989).

Segundo AMARAL SOBRINHO et al. (1992), no solo, os metais pesados podem estar: adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca; na solução do solo; incorporados na superfície da fase inorgânica; participando de reações de precipitação e dissolução; e ligados a compostos orgânicos. As duas primeiras formas são consideradas biodisponíveis e as outras três, não-disponíveis, a não ser que ocorram mudanças no ambiente como, por exemplo, pH, potencial redox e força iônica.

Diversas características dos solos, como pH, capacidade de troca catiônica, teor de matéria orgânica, teor e tipo de argila e condições de oxirredução, influenciam a concentração dos metais pesados e, conseqüentemente, a sua disponibilidade para as plantas (ALLOWAY, 1990).

Desse modo, ao se adicionar ao solo um composto orgânico rico em metais pesados, a disponibilidade desses elementos para as plantas é influenciada não só pela composição do composto, mas também pelas características do solo.

O solo como um sistema dinâmico, está sujeito a mudanças em curto espaço de tempo em seu teor de água, pH, condições de oxirredução, bem como pode sofrer alterações em resposta a diferentes manejos e à influência de fatores ambientais. Essas mudanças nas propriedades do solo podem afetar a forma e a biodisponibilidade dos metais pesados e devem ser consideradas nas decisões de manejo de solos poluídos, ou quando se pretende incorporar matéria orgânica ao solo (ALLOWAY, 1990).

Variações marcantes do pH exercem influência sobre a disponibilidade de vários nutrientes e sobre os níveis de outros elementos, que podem ser tóxicos para vegetais superiores e microorganismos. Por conseguinte, estes poderão ser prejudicados por várias modificações de pH, quer diretamente, em decorrência de mudanças na concentração de prótons, quer indiretamente, por deficiência de nutrientes ou por toxicidade química. A estabilização do pH do solo mediante tamponamento parece ser um mecanismo eficiente contra tais dificuldades (BRADY, 1989).

A presença de grupos funcionais reativos, na matéria orgânica e em minerais, indica que a capacidade de adsorção catiônica do vermicomposto pode ser atribuída, principalmente, a dois fenômenos: a adsorção específica e não específica (ou eletrostática). A primeira é uma forma de adsorção, passível de ocorrer entre os óxidos de alumínio e de ferro e cátions metálicos, e entre a matéria orgânica e os cátions

metálicos. A adsorção específica entre estes últimos pode ocorrer como reação de complexação, entre um grupo carboxila e uma hidroxila fenólica, ou entre dois grupos carboxilas, ou ainda, como complexação com apenas um grupo carboxila (STANLEY, 1994). A estrutura dos complexos formados, entre os grupos funcionais dos óxidos e os metais não é ainda completamente conhecida, mas parece ocorrer similaridade no tipo de sítio de adsorção destes minerais, qual seja, a presença de hidroxila livre ou grupo  $-OH_2^+$ , ambos ligados ao ferro ou ao alumínio da estrutura (ALLOWAY, 1993).

A adsorção específica de cátions é dependente do pH do meio, que está relacionado com a possibilidade de formação de espécies hidrolisadas. Para cátions divalentes, a primeira espécie hidrolisada,  $MOH^+$ , apresenta maior tendência em ser adsorvida do que a espécie não hidrolisada,  $M^{2+}$ . A adsorção específica apresentou elevado acréscimo para Cd, Pb, Co, Cu, Ni e Zn, quando os valores de pH do meio foram aumentados em pequenos valores (ALLOWAY, 1993).

A adsorção específica possui certas características que a distinguem de uma simples troca catiônica, tais como: liberação de prótons no meio, alto grau de especificidade para alguns metais e certa tendência à irreversibilidade ou, pelo menos, um decréscimo na taxa de dessorção. Ela pode ser vista como uma competição entre os cátions e hidrogênio das hidroxilas superficiais dos minerais.

Na adsorção catiônica não específica, os cátions são retidos devido à formação de cargas negativas no solo, ou no vermicomposto, que podem surgir em função da desprotonação de grupamentos funcionais da matéria orgânica, principalmente, grupos carboxílicos e hidroxilas fenólicas. Segundo TAM (1994), a desprotonação de grupos hidroxilas, localizados nas bordas dos minerais, também contribui para esta adsorção. Em pH menor que três, as moléculas das substâncias húmicas exibem uma pequena carga negativa, sendo que esta tende a aumentar à medida que o pH se eleva. Quando o valor de pH encontra-se entre 5 e 7, a maior parte dos grupos carboxílicos encontra-se desprotonada e, somente em  $pH > 9$ , as hidroxilas fenólicas começam a se dissociar.

O solo possui grande capacidade de retenção de metais pesados, porém, se essa capacidade for ultrapassada, os metais em disponibilidade no meio tanto podem penetrar na cadeia alimentar dos organismos vivos como serem lixiviados, colocando em risco a qualidade dos sistemas subjacentes de água subterrânea (BITTELL e MILLER, 1974). Dessa forma, estudos de retenção de metais pesados na matriz do solo tornam-se necessários servindo como indicativo da mobilidade potencial dos poluentes no mesmo.

## 2.8. Biodisponibilidade de metais pesados no solo

Convencionalmente, são utilizados extratores para elementos disponíveis com o objetivo de prever a capacidade do solo em fornecer nutrientes essenciais, durante o ciclo de crescimento de uma cultura (MORTVEDT et al., 1991). Nesses casos os extratores são desenvolvidos para avaliar a disponibilidade de elementos essenciais e de alguns elementos tóxicos para as plantas no solo.

As categorias de extratores mais utilizadas são os ácidos diluídos e os agentes quelantes, como o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) ou o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) (MORTVEDT et al., 1991; ALLOWAY, 1993). LINDSAY e NORVELL (1978) afirmaram que o DTPA é um quelante muito apropriado para extração de metais, pois oferece a mais favorável combinação de constantes de estabilidade para a complexação de Zn, Cu, Mn e Fe, simultaneamente. Estes autores desenvolveram uma mistura extratora, que consiste de DTPA, trietanolamina e  $\text{CaCl}_2$ , para solos de pH próximo a 7 e solos calcínicos, encontrando bons resultados. Essa mistura extratora também foi usada em solos ácidos, redutores e contaminados com metais (MANDAL e HALDAR, 1980; SCHAUER et al., 1980).

O princípio do método utilizando a solução de DTPA pH 7,3, desenvolvido por Lindsay e Norvell em 1978, é a complexação dos metais. O agente quelante reage com os íons livres de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em solução, formando complexos solúveis, o que resulta em redução da atividade dos metais livres em solução. Em resposta, íons desses metais desorvem da superfície do solo ou dissolvem da fase sólida para reabastecer a solução do solo. A quantidade de metais quelatados que se acumulam na solução durante a extração é função das atividades desses íons livres na solução do solo (fator intensidade), da habilidade do solo em reabastecer a solução (fator capacidade), da estabilidade do quelato e da capacidade do quelante em competir com a matéria orgânica pelo íon (RAIJ, et al., 2001).

Segundo ABREU et al. (1997), o método do DTPA está entre os mais eficientes para avaliar a disponibilidade de micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) em amostras de solo. Estudos realizados em solos do Estado de São Paulo mostraram que os valores de correlação obtidos entre os teores de Zn ou Cu no solo extraído pelo DTPA e seus teores na planta foram iguais ou melhores que aqueles obtidos usando métodos comumente empregados no Brasil, tais como Mehlich-1 e HCl.

Pesquisa realizada por NASCENTES (1998) mostra altos coeficientes de correlação entre metais (Cu, Ni, Zn, Mn e Pb) extraídos pelo DTPA, em mistura de solo + composto de lixo urbano e aqueles acumulados no tecido de plantas de alface. Este estudo indicou o potencial do extrator para estimar doses de compostos orgânicos a serem usadas na adubação, bem como avaliar os impactos ambientais com relação aos metais pesados em solos agrícolas.

### **3. Material e Métodos**

Para o desenvolvimento da pesquisa utilizou-se vermicomposto da marca Super Húmus, produzido na Fazenda Vista Alegre, localizada na Rodovia 146, Ubá – Rodeiro, Km 2, em Minas Gerais. O produto foi adquirido no comércio de Viçosa (MG), em embalagens de plástico lacradas, contendo aproximadamente 2 kg cada. O material foi seco ao ar por 72 horas e peneirado em malha de 2 mm. Os experimentos com o vermicomposto foram conduzidos em três subamostras.

Efluentes com altas concentrações de Cu, Ni e Zn foram coletados em uma indústria de galvanoplastia da cidade de Ubá. Foram feitas duas coletas do efluente de Zn em épocas distintas. Os efluentes foram previamente avaliados quanto ao valor de pH e concentração de alguns metais, que foram determinadas em espectrofotômetro de absorção atômica.

#### **3.1. Caracterização física, química e mineralógica de vermicomposto de esterco bovino**

##### **3.1.1. Umidade**

Determinou-se a umidade da amostra de vermicomposto pela diferença de massa antes e depois da secagem em estufa, durante 24 horas, à 60 °C e também antes e depois

da secagem à 110 °C, até ser obtida massa constante. A determinação foi feita em cadinho de porcelana previamente calcinado à 800 °C (KIEHL, 1985).

### **3.1.2. Matéria orgânica**

O teor de matéria orgânica do material foi determinado a partir do resíduo da análise anterior, segundo a metodologia descrita por KIEHL (1985), pela diferença de massa antes e depois da combustão da amostra do vermicomposto, em mufla a 550°C, durante 24 horas, em cadinho de porcelana.

### **3.1.3. Cinzas**

O resíduo mineral que restou no cadinho, após a determinação da matéria orgânica, é geralmente designado como cinza ou material não volátil (KIEHL, 1985).

### **3.1.4. pH**

Foram preparadas suspensões aquosas de vermicomposto, na razão 1:2,5 (sólido:líquido), em água deionizada. As suspensões foram agitadas por 5 minutos e ficaram em repouso por uma hora, sendo em seguida feita a determinação do pH (KIEHL, 1985).

### **3.1.5. Concentração de metais**

Amostras do vermicomposto foram mineralizadas transferindo-se porções de 500 mg do material para béqueres de 250 mL, juntamente com 10 mL de ácido nítrico concentrado, os quais foram levados, em seguida, para a chapa aquecedora, aproximadamente, 200 °C. Após secagem, adicionaram-se 5 mL de ácido perclórico concentrado, secando a mistura, sem calcinar. Adicionaram-se 5 mL de ácido fluorídrico concentrado, deixando secar novamente. Finalmente adicionaram-se aos béqueres mais 5 mL de ácido nítrico concentrado, deixando, dessa vez, as misturas

evaporarem até a metade do volume de ácido adicionado. Transferiram-se as soluções obtidas para balões volumétricos de 25 mL e aferiram-se os volumes com água deionizada (adaptação da metodologia descrita por LAMIM, 1995).

As concentrações de Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Ca, Cd, Pb, e Mg foram então determinadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica, enquanto que as de Na e K foram determinadas por espectrofotometria de emissão atômica.

### **3.1.6. Titulação potenciométrica**

Para obtenção da curva de titulação utilizou-se 1,0 grama de amostra de vermicomposto, previamente passado em peneira de 80 mesh. Adicionou-se 25 mL de solução de NaCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e algumas gotas de HCl  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  para obter pH 2,0. A amostra foi titulada com solução de NaOH  $0,097 \text{ mol L}^{-1}$  até pH 12,0. O titulante foi adicionado por um sistema automatizado, sendo o volume do titulante e o pH da solução medidos após cada adição. Equação de regressão não-linear, com o uso do método de Newton-Raphson, utilizando-se um programa na linguagem Quick Basic, versão 4.5, foi ajustada aos dados obtidos na titulação potenciométrica para diferenciar os grupos ácidos, permitindo a determinação do valor de  $pK_a$  de cada um deles. A curva de titulação foi obtida por meio do programa gráfico Origin 6.1 (GUIMARÃES, 2000).

### **3.1.7. Grupos carboxílicos**

Uma amostra de aproximadamente 100 mg do vermicomposto foi transferida para um erlenmeyer de 125 mL, juntamente com 10 mL de solução de  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e 40 mL de água deionizada isenta de  $\text{CO}_2$ . Transferiu-se o mesmo volume da solução de  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  e de água deionizada isenta de  $\text{CO}_2$  para outro erlenmeyer (ensaio em branco). Retirou-se o ar de todos os erlenmeyers, por passagem de  $\text{N}_2$ . Em seguida, os frascos foram fechados e agitados durante 24 horas, à temperatura ambiente. Após filtração e lavagem do resíduo com água deionizada isenta de  $\text{CO}_2$ , os grupos carboxílicos foram determinados nos filtrados por titulação potenciométrica com solução de NaOH  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , até pH 9,8 (STEVENSON, 1994).

### **3.1.8. Composição elementar**

As porcentagens em peso dos elementos C, N e H presentes no vermicomposto foram determinadas em aparelho analisador de elementos CNHS.

### **3.1.9. Infravermelho**

Os espectros de infravermelho das amostras de vermicomposto foram obtidos segundo a metodologia descrita por LAMIM et al. (1998). Em almofariz, foram triturados 1 mg de amostra e 100 mg de KBr, secos á 65 °C. A mistura obtida foi transferida para prensa, para a confecção da pastilha, a qual foi adaptada no caminho ótico de um espectrofotômetro de infravermelho. Em seguida, a amostra foi irradiada com feixe luminoso, entre 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.1.10. Granulometria**

Para a análise granulométrica amostra de vermicomposto foi submetida a pré tratamento que consistiu da oxidação da matéria orgânica, segundo a metodologia descrita por MENDONÇA (1995).

A análise granulométrica foi feita com 20 g do vermicomposto segundo EMBRAPA (1997).

### **3.1.11. Difração de raios X**

A presença de minerais no vermicomposto foi determinada por difratometria de raios X, sendo as lâminas preparadas segundo o método das lâminas não orientadas, colocando-se cola plástica na cavidade da lâmina de vidro e distribuindo-se, de modo mais uniforme possível, a amostra com o auxílio de uma espátula. Em seguida, eliminou-se o excesso de cola. Promoveu-se, então, ligeira compressão para melhorar a aderência do material com a cola (WHITTIG e ALLARDICE, 1986).

Após o preparo da lâmina, esta foi levada ao difratômetro de raios X, utilizando tubo de radiação Co- $k\alpha$  ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ), a 40 kV e 20 mA. A exposição das amostras do vermicomposto aos raios X ocorreu em ângulos  $2\theta$ , de 5 a  $45^\circ$ .

### **3.2. Caracterização física e química de efluentes**

Os efluentes contendo, cada um, dos elementos Cu, ou Ni, ou Zn foram passados através de filtro de membrana de  $0,45 \mu\text{m}$  com a finalidade de se observar a presença de material em suspensão nos mesmos. Posteriormente foram caracterizados quanto aos valores de pH e à concentração dos metais Cu, Ni, Zn, Al, Fe, Ca, Mg, Cd, Pb, Na e K. As amostras foram acidificadas até pH próximo de 2, para determinação dos metais por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica, de acordo com o metal.

### **3.3. Experimento 1: Utilização de vermicomposto como filtro para retenção de Cu, Ni e Zn**

Com o objetivo de avaliar a retenção de metais pelos sítios ativos de amostra de vermicomposto, foi conduzido experimento usando-se três colunas de vidro com 38 cm de comprimento e 7 cm de diâmetro interno (Figura 4). Nas extremidades inferiores das colunas foi adicionada lã de vidro para impedir o escoamento do material filtrante junto com o efluente. O vermicomposto foi colocado sobre a lã de vidro e, em seguida, as colunas foram introduzidas em um recipiente com água deionizada, de forma a ocorrer a saturação da amostra por capilaridade. Desta forma, o ar existente nos poros do vermicomposto foi eliminado, evitando-se a formação de bolhas de ar na coluna de lixiviação. As colunas foram acondicionadas com água, por 24 horas, para melhor compactação do material.

Foram adicionados porções de 50 ou 100 g do vermicomposto em cada coluna. Essas massas foram escolhidas em função da concentração de metais no efluente em estudo. Assim, para o efluente mais diluído contendo Zn (1ª coleta), usou-se 50 g do vermicomposto e foram passadas alíquotas de 50 mL do efluente por coluna. No caso do efluente mais concentrado contendo Zn (2ª coleta), assim como dos efluentes

contendo Cu ou Ni, usou-se 100 g do vermicomposto, passando alíquotas sucessivas de 25 mL dos efluentes por coluna.

A avaliação da retenção de Cu pelo vermicomposto foi conduzida em pH natural do efluente (2,0). A avaliação da retenção de Ni e Zn foi realizada em pH natural dos efluentes (7,4 e 6,9, respectivamente) e em pH 2,0, com o objetivo de avaliar a influência do pH na retenção desses metais.



Figura 4 – Colunas contendo vermicomposto e respectivos frascos de coleta de eluato usados no experimento.

Alíquotas sucessivas dos efluentes contendo Ni, ou Cu, ou Zn, foram passadas através do material. Após cada alíquota adicionou-se água deionizada para propiciar a percolação sendo o eluato coletado em balão volumétrico de 200 mL, à vazão de 10 mL min<sup>-1</sup>. Ao eluato foram adicionadas algumas gotas de HNO<sub>3</sub> concentrado e então determinaram-se os metais em espectrofotômetro de absorção atômica. A concentração do metal no eluato foi obtida considerando a diluição das alíquotas de efluente (de 25 ou 50 mL), ocasionada pela adição da água deionizada até que o volume do balão, utilizado para a coleta, fosse completado.

A eluição das alíquotas de efluentes, através do vermicomposto, foi conduzida até que as concentrações dos metais nos eluatos, atingissem os valores máximos permitidos pela Legislação Brasileira (BRASIL, 1986), para emissão de efluentes nos cursos d'água.

Ao passar alíquota de 25 mL do efluente de níquel, que era coletada em balão volumétrico de 200 mL, e detectar-se concentrações acima do permitido pela

Legislação, 190 mL do eluato foram repassados na mesma coluna coletando-se em balão volumétrico de 500 mL. Fez-se também um teste repassando as alíquotas de 190 mL em novas colunas com vermicomposto natural. Este procedimento foi feito com o objetivo de tratar o efluente explorando-se ao máximo a capacidade de retenção do vermicomposto.

A partir dos dados obtidos nas alíquotas das três colunas, foram ajustadas equações para a estimativa da capacidade de retenção de metais no material filtrante. As equações de regressão ajustadas para as concentrações dos metais nos eluatos (em mg L<sup>-1</sup>) em função das massas do metal acumuladas (em mg) por grama de vermicomposto. Foram obtidas curvas relacionando as porcentagens de retenção dos metais de cada alíquota com as massas retidas acumuladas (em mg) de metal por grama de vermicomposto.

As amostras de vermicomposto utilizadas nas colunas como filtro na retenção dos metais foram secadas ao ar e homogeneizadas, obtendo-se assim os vermicompostos enriquecidos com Cu, Ni e Zn, respectivamente. Como esses elementos são considerados micronutrientes para as plantas, a possibilidade de utilização, na agricultura, dos vermicompostos enriquecidos foi avaliada com o cultivo de alface.

#### **3.4. Experimento 2: Avaliação da disponibilidade de metais e da absorção pela alface**

Foi conduzido experimento em casa de vegetação, na Universidade Federal de Viçosa (UFV), no período de 29/08/2002 a 12/11/2002, que consistiu do crescimento da alface em vasos de polietileno rígido, com capacidade de aproximadamente 2 dm<sup>3</sup>. Os vasos continham substratos constituídos de solo natural e solo + vermicomposto de esterco bovino.

Os tratamentos foram dispostos em um esquema fatorial (4 x 4) + 1, formado por quatro vermicompostos, sendo um vermicomposto natural e três enriquecidos (com Cu, Ni, ou Zn, isoladamente), e um tratamento com solo (só com adubação mineral). Foram aplicadas quatro doses dos vermicompostos (25, 50, 65 e 80 t ha<sup>-1</sup>). O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com quatro repetições. A unidade experimental foi constituída de um vaso com uma planta, sendo que, a cada cinco dias, era feito rodízio dos vasos.

O solo utilizado no experimento foi coletado na profundidade de 0 a 20 cm, no Município de Viçosa-MG . Trata-se de um Latossolo Vermelho-Amarelo, de textura muito argilosa, fornecido pelo Banco de Solos do Departamento de Solos da UFV (Quadro 1 e Figura 5).

As amostras secadas ao ar foram passadas em peneira de 4 mm de abertura e caracterizadas física e quimicamente.

O difratograma de raio X da amostra de solo (Figura 5) permitiu identificar a presença de cinco picos característicos do mineral caulinita (Ct) (ângulos  $2\theta$  de  $14,2^\circ$ ;  $23,0^\circ$ ;  $28,8^\circ$ ;  $40,7^\circ$  e  $41,9^\circ$ ), dois de gibbsita (Gb) (ângulo  $2\theta$  de  $21,1^\circ$  e  $23,5^\circ$ ), dois de goethita (Gt) (ângulo  $2\theta$  de  $24,9^\circ$  e  $39,2^\circ$ ) e dois de quartzo (Qz) (ângulo  $2\theta$  de  $30,9^\circ$  e  $43,3^\circ$ ).

O solo teve seu pH corrigido pela aplicação de calcário, segundo a necessidade de calagem (NC, em  $t\ ha^{-1}$ ) calculada utilizando-se a equação:

$$NC = 3 \left[ Al^{3+} - \left( m_t \frac{t}{100} \right) \right] + [x - (Ca + Mg)]$$

Onde: 3 é o valor em função da capacidade tampão da acidez do solo,

$m_t$  é a máxima saturação por  $Al^{3+}$  tolerada pela cultura, em %,

t é a CTC efetiva, em  $cmol_c\ dm^{-3}$ ,

x é o valor variável em função do requerimento de Ca e Mg pelas culturas, para o experimento, utilizou-se  $x = 3$  (COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS, 1999).

Foram adicionados 11,5 g de calcário PRNT 80 % (poder relativo de neutralização total) em cada vaso e a umidade das amostras de solo foi mantida próxima à capacidade de campo. As amostras foram incubadas por 20 dias antes da aplicação dos tratamentos.

Quadro 1 – Características físicas e químicas do Latossolo Vermelho-Amarelo utilizado no experimento

Característica	Valor	
pH em água (1:2,5)	4,15	
Carbono orgânico (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	1,25	
P disponível (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup>	1,60	
K disponível (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup>	14,00	
Al (troçável cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>3</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	2,30 <sup>3</sup>	72700 <sup>5</sup>
Ca troçável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>3</sup>	0,12	
Mg troçável (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>3</sup>	0,03	
H + Al (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> ) <sup>4</sup>	11,4	
Soma de bases (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	0,20	
CTC efetiva (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	2,50	
CTC a pH 7,0 (cmol <sub>c</sub> dm <sup>-3</sup> )	11,60	
Saturação por bases (%)	1,60	
Saturação por Al (%)	92,40	
Zn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	3,61 <sup>2</sup>	34,5 <sup>5</sup>
Mn (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	1,30 <sup>2</sup>	65,1 <sup>5</sup>
Fe (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	91,50 <sup>2</sup>	49400 <sup>5</sup>
Cu (mg dm <sup>-3</sup> ) <sup>2</sup> (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	0,15 <sup>2</sup>	17,4 <sup>5</sup>
Ni (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	33,9 <sup>5</sup>	
Pb (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	<(1,0*) <sup>5</sup>	
Cd (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	3,4 <sup>5</sup>	
Na (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	93,7 <sup>5</sup>	
K (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	15,2 <sup>5</sup>	
Ca (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	37,1 <sup>5</sup>	
Mg (mg kg <sup>-1</sup> ) <sup>5</sup>	76,1 <sup>5</sup>	
Areia grossa (%) <sup>6</sup>	18	
Areia fina (%) <sup>6</sup>	10	
Site (%) <sup>6</sup>	12	
Argila (%) <sup>6</sup>	60	
Classe textural	Argiloso	

1 – Método Walkley e Black (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

2 – Extrator Mehlich-1 (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

3 – Extrator KCl 1 mol L<sup>-1</sup> (DEFELIPO e RIBEIRO, 1997).

4 – Extrator Ca(OAc)<sub>2</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,0.

5 – Extração com HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub> e HF concentrados.

6 – EMBRAPA, 1997.

\* O número após o símbolo < indica o limite de detecção.

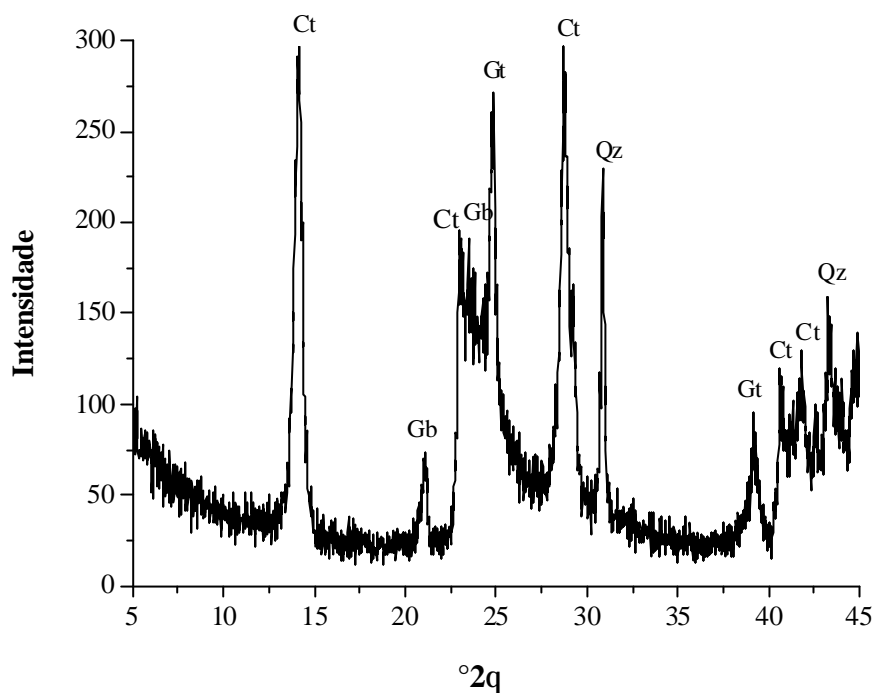


Figura 5 – Espectro de difração de raio X de amostra de solo Latossolo Vermelho-Amarelo.

A incorporação do vermicomposto ao solo foi feita manual e individualmente, em cada vaso, a fim de se obter melhor homogeneidade. Em cada vaso foi adicionado 1,8 dm<sup>3</sup> do solo, que corresponde a 2,04 kg. As doses do vermicomposto, seco ao ar, aplicadas em cada tratamento foram: 25,5 gramas (25 t ha<sup>-1</sup>), 51,0 gramas (50 t ha<sup>-1</sup>), 66,3 gramas (65 t ha<sup>-1</sup>) e 81,6 gramas (80 t ha<sup>-1</sup>). O valor de 50 t ha<sup>-1</sup> é a dose de adubação orgânica recomendada pela Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais (FONTES et al. 1999).

A incubação do vermicomposto ocorreu durante 16 dias, sendo realizado periodicamente, durante todo esse período, irrigação com água deionizada, de modo a manter a umidade próxima à capacidade de campo.

A variedade da alface utilizada foi a Regina de Verão. Para obtenção das mudas, a semeadura foi realizada, em bandejas de isopor, usando-se substrato adequado, irrigando com água deionizada até o dia do transplantio. O transplantio das mudas foi feito 24 dias após a semeadura, colocando-se uma planta por vaso.

Em todos os vasos foi feita adubação mineral no dia do transplantio, utilizando-se solução nutritiva. O volume desta solução foi calculado de forma a se adicionar 0,16 g de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,9 g de superfosfato triplo e 0,06 g de KCl para cada vaso. Durante o

cultivo das plantas foram feitas mais três aplicações de solução, em intervalos de dez dias cada, a primeira contendo 0,16 g vaso<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,06 g vaso<sup>-1</sup> de KCl, a segunda e a terceira contendo 0,24 g vaso<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e 0,09 g vaso<sup>-1</sup> de KCl.

Solução com os micronutrientes Mn, B e Mo foi aplicada aos vasos, 20 dias após o transplântio. O volume da solução foi calculado de forma a se adicionar a cada vaso 10 mg de MnSO<sub>4</sub>, 10 mg de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.10 H<sub>2</sub>O e 0,5 mg de NH<sub>4</sub>MoO<sub>4</sub>.

As concentrações destas soluções, com seus respectivos nutrientes, foram determinadas em função das características do solo e das exigências da cultura da alface (FONTES et al., 1999).

Inicialmente, o objetivo foi avaliar a lixiviação de Cu, Ni e Zn, através do solo nos vasos, durante o cultivo da alface. Por isso, nos primeiros dias, após o transplântio das mudas, utilizou-se, na irrigação, volume de água superior àquele correspondente à capacidade de campo. Como não foi possível coletar o lixiviado em todas as unidades experimentais, o processo de lixiviação não pode ser avaliado.

Foram coletados, aproximadamente, 50 g do substrato (solo + vermicomposto) de todas unidades experimentais, no dia do transplântio das mudas, para avaliação do pH e extração dos metais disponíveis. Fez-se 2<sup>a</sup> coleta de substrato no dia da colheita da alface, para avaliação do pH. Essas amostras foram secadas ao ar e passadas em peneira de 2 mm de abertura.

A determinação do pH foi feita segundo a metodologia descrita por KIEHL (1985).

Para a extração de metais disponíveis, o método adotado foi o de LINDSAY e NORVELL (1978), que consiste na extração com uma solução de DTPA 0,005 mol L<sup>-1</sup>, CaCl<sub>2</sub> 0,01 mol L<sup>-1</sup> e trietanolamina 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 7,3), na proporção 5:10 (solo + vermicomposto: solução), sob agitação contínua em agitador horizontal, por duas horas. Após a extração, as amostras foram centrifugadas a 1000 g, por 10 minutos, filtradas em papel-filtro Whatman n.º 5 e acidificadas com HNO<sub>3</sub> até pH aproximadamente 1. As concentrações de Cu, Ni e Zn foram então determinadas nos extratos por espectrofotometria de absorção atômica.

A colheita da alface foi feita aos 39 dias após o transplântio, cortando-se as plantas rente ao solo, separando parte aérea e raízes. Pesou-se a parte aérea para determinação da massa de matéria fresca. Em seguida, o material foi seco em estufa com ventilação forçada, a 65 °C até massa constante, determinando-se a seguir a massa da matéria seca.

As raízes foram retiradas dos vasos, lavadas com água deionizada e submetidas à secagem em estufa com ventilação forçada a 65° C até massa constante e determinou-se a massa da matéria seca.

As amostras da parte aérea, após secagem, foram trituradas, em moinho de pulverização com peneira malha 0,5 mm de abertura e armazenadas para posterior digestão.

As raízes não foram trituradas, devido à pouca massa obtida. Assim, na determinação das concentrações dos metais, utilizou-se a massa total de cada planta.

As amostras foram mineralizadas por via úmida, usando-se mistura ácido nítrico 14,4 mol L<sup>-1</sup> – água oxigenada 30 % v/v (HUANG e SCHULTE, 1985). As concentrações dos metais foram então determinadas nos extratos por espectrofotometria de absorção ou emissão atômica, conforme o caso. A concentração de P foi determinada por colorimetria (BRAGA e DEFELIPO, 1974).

As análises foram realizadas com três repetições, incluindo-se ainda um branco de reagentes, para avaliar possível contaminação. Na parte aérea foram determinadas as concentrações de Cu, Ni, Zn, Fe, Mn, P, K, Ca, Mg e Na, e nas raízes apenas Cu, Ni e Zn.

Os resultados foram interpretados estatisticamente, por meio das análises de variância e regressão. A interação dose x vermicomposto foi desdobrada independentemente de sua significância. As médias do fator qualitativo (tipo de vermicomposto: natural, enriquecido com Cu, com Ni, ou Zn) foram comparadas pelo teste de Tukey, adotando-se o nível de 5% de probabilidade. Para o fator quantitativo (dose de vermicomposto) os modelos escolhidos foram baseados na significância dos coeficientes de regressão, utilizando-se o teste de “t”, adotando-se o nível de até 10 % de probabilidade, no coeficiente de determinação e no fenômeno em estudo.

As associações entre as concentrações dos metais extraídos pelo DTPA e as concentrações encontradas na parte aérea, raízes e os conteúdos totais nas plantas foram determinadas usando-se a correlação de Pearson, utilizando o Programa de Análises Estatísticas SAEG – UFV.

### **3.5. Instrumentos**

#### **3.5.1. Aparelho Analisador CHNS**

A análise elementar do vermicomposto foi feita no aparelho analisador CHNS/O da PERKIN ELMER Series II 2400.

#### **3.5.2. Balança**

As medidas de massa foram feitas em balança analítica da marca SHIMADZU LIBROR AEX – 200B, com precisão de 0,1 mg.

#### **3.5.3. Chapa aquecedora**

As digestões das amostras foram feitas utilizando chapa aquecedora da marca QUIMIS modelo 313A21.

#### **3.5.4. Difratorômetro de raios X**

O difractograma foi obtido em um difratômetro de raios X, marca RIGAKU-Geigerflex.

#### **3.5.5. Espectrofotômetro de absorção atômica**

Para a determinação das concentrações dos metais foi utilizado o espectrofotômetro de absorção atômica da VARIAN, modelo SpectrAA-200 equipado com corretor de absorção de fundo. Os extratos foram aspirados diretamente em chama ar-acetileno ou acetileno-óxido nitroso, conforme o caso.

### **3.5.6. Espectrofotômetro de IV**

A análise de infravermelho foi feita em espectrofotômetro da marca PERKIN ELMER, modelo FT SPECTUM 1000.

### **3.5.7. Espectrofotômetro UV/VIS**

A análise de fósforo, da parte aérea das plantas, foi realizada em espectrofotômetro UV/Visível, da marca HITACHI modelo U-2000.

### **3.5.8. Medidor de pH**

Para determinação de pH, foi utilizado o medidor de pH da TECNOW, modelo IRIS-7, digital, equipado com eletrodos combinados de vidro (indicador) e Ag/AgCl (referência), com precisão de duas casas decimais.

Para titulação potenciométrica foi utilizado sistema composto por pHmetro ORION, modelo 901, com eletrodos combinados de vidro (indicador) e Ag/AgCl (referência), interfaceado por um programa em visual 'Basic'.

### **3.5.9. Mufla**

Para análise do teor de matéria orgânica e cinzas do vermicomposto foi utilizada mufla da marca FANEM, modelo 412.

### **3.5.10. Moinho**

A parte aérea da alfaca foi triturada usando moinho da marca FRITSCH, modelo Pulverisette 14.

### **3.6. Reagentes e brancos**

Todos os reagentes utilizados nas análises foram de grau p.a., ou equivalente. As análises foram realizadas com três determinações, incluindo-se ainda um branco de reagentes, para avaliar possíveis contaminações.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização de vermicomposto e de efluentes

No Quadro 2 encontram-se as características físicas e químicas do vermicomposto. O material apresentou umidade total um pouco acima do valor estabelecido pela Legislação Brasileira, para composto orgânico usado como fertilizante, comercializado sob registro, que exige umidade máxima de  $44 \text{ dag kg}^{-1}$  (BRASIL, 2001). O resultado mostra a alta capacidade do vermicomposto em reter água, característica que favorece a sua aplicação como condicionador de solos.

O material apresentou elevado teor de matéria orgânica, assim como o exigido para materiais compostados que é de, no mínimo,  $40 \text{ dag kg}^{-1}$  de matéria orgânica total (BRASIL, 2001). O valor encontrado está na faixa de valores citados na literatura, isto é, de 27 a  $53 \text{ dag kg}^{-1}$  (LAMIM, et al., 1998; PEREIRA e ARRUDA, 2003), confirmando a importância do vermicomposto como fonte de matéria orgânica para o solo.

O teor de cinzas está acima dos valores encontrados por LAMIM (1996) e JORDÃO, et al. (2002), para vermicomposto de esterco bovino, que foram respectivamente, 47,3 e  $45,0 \text{ dag kg}^{-1}$ . No entanto, encontra-se na faixa de valores obtidos por PEREIRA e ARRUDA (2003), isto é, de 41,2 a  $68,8 \text{ dag kg}^{-1}$ . Estas variações podem ser devido às impurezas geradas pelas diferenças existentes na composição da matéria prima e no processo de vermicompostagem.

Quadro 2 – Características físicas e químicas do vermicomposto de esterco bovino

Característica*	Valor ± Desvio Padrão
pH em água (1:2,5)	7,1 ± 0,03
Umidade 60 °C (dag kg <sup>-1</sup> )	42,8 ± 0,61
110 °C (dag kg <sup>-1</sup> )	4,6 ± 0,20
Umidade total °C (dag kg <sup>-1</sup> )	47,4 ± 0,41
Matéria Orgânica (dag kg <sup>-1</sup> )	42,0 ± 0,34
Cinzas (dag kg <sup>-1</sup> )	57,9 ± 0,31
Carbono (dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	19,61
Hidrogênio(dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	3,13
Nitrogênio(dag kg <sup>-1</sup> ) <sup>1</sup>	1,93
Relação atômica C/N	11,85
Grupos carboxílicos (cmol <sub>c</sub> kg <sup>-1</sup> )	19,60 ± 0,18
Cu (mg kg <sup>-1</sup> )	31,0 ± 6,7
Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	21,7 ± 2,1
Zn (mg kg <sup>-1</sup> )	108,0 ± 4,4
Al (mg kg <sup>-1</sup> )	16300 ± 490
Fe (mg kg <sup>-1</sup> )	20140 ± 35
Ca (mg kg <sup>-1</sup> )	6330 ± 1100
Cd (mg kg <sup>-1</sup> )	1,7 ± 0,1
Pb (mg kg <sup>-1</sup> )	2,6 ± 0,7
Mg (mg kg <sup>-1</sup> )	2670 ± 230
Na (mg kg <sup>-1</sup> )	475 ± 46
K (mg kg <sup>-1</sup> )	6110 ± 460
Argila (dag kg <sup>-1</sup> )	52
Silte (dag kg <sup>-1</sup> )	15
Areia Grossa (dag kg <sup>-1</sup> )	25
Areia Fina (dag kg <sup>-1</sup> )	8

<sup>1</sup>Aparelho analisador CHNS

\*Apenas as determinações de umidade, matéria orgânica e cinzas foram feitas em amostra natural, as demais foram feitas em amostras seca ao ar.

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos a partir de análise elementar estão de acordo com os citados na literatura (PEREIRA e ARRUDA, 2003), que analisaram três vermicompostos de diferentes regiões e encontraram teores de C variando de 10,4 a 33,2 %; H de 1,8 a 3,0 % e N entre 0,7 a 2,3 %.

A relação C/N encontrada é um indicativo que o vermicomposto se encontra em condições consideradas adequadas para ser adicionado ao solo como fertilizante. Durante o processo de compostagem, a razão C/N dos resíduos tende a decrescer até tornar-se constante, em torno de 10 a 12. Nesse estágio, diz-se que o material está curado, ou convertido em húmus (KIEHL, 2001). A relação C/N inicial de materiais

usados na vermicompostagem é bastante variável, por exemplo, esterco bovino usado por FARIAS (2001) no processo de vermicompostagem apresentou relação C/N inicial de 17. SILVA et al. (2002) utilizaram lodo de esgoto urbano e bagaço de cana para produção de vermicomposto, cujos materiais apresentaram relação C/N inicial de 15 e 181, respectivamente.

O valor de pH encontrado, 7,1 está na faixa dos valores citados na literatura para vermicomposto que é de 5,7 a 7,8 (LAMIN, et al., 1996; KIEHL, 2001; PEREIRA e ARRUDA (2003). Este parâmetro fornece informação sobre o estado de decomposição da matéria orgânica que foi submetida ao processo de humificação. O pH próximo da neutralidade é uma indicação da bioestabilização de um material (KIEHL, 1985).

As concentrações dos metais encontradas no vermicomposto natural estão de acordo com os valores citados por LAMIN et al. (1996), JORDÃO, et al. (2002), em vermicomposto de esterco bovino e por SILVA et. al. (2002) em vermicomposto de lodo de esgoto urbano e bagaço de cana-de-açúcar.

Na Legislação Brasileira não tem, até o momento, regulamentação para vermicomposto (BRASIL, 2001), porém baseado nos valores encontrados para umidade e teor de cinzas nesse trabalho, vê-se a necessidade de um controle de qualidade desse material que é comercializado como fertilizante.

Pelo difratograma de raio X do vermicomposto (Figura 6) pode-se identificar dois picos característicos do mineral caulinita (Ct) (ângulo  $2\theta$  de  $14,5^\circ$  e  $29,2^\circ$ ) e dois de quartzo (Qz) (ângulo  $2\theta$  de  $24,4^\circ$  e  $31,1^\circ$ ).

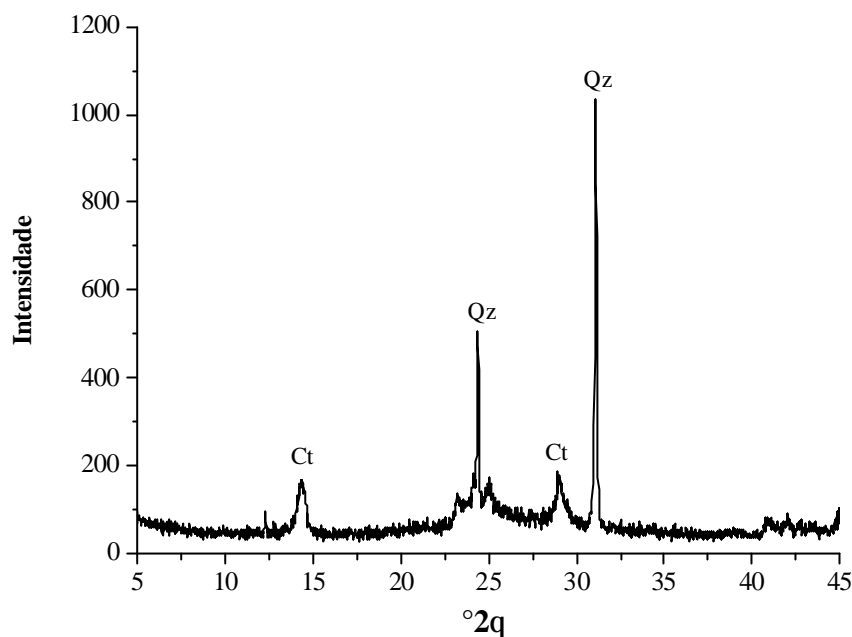


Figura 6 – Espectro de difração de raio X de amostra do vermicomposto.

A curva de titulação apresentada na Figura 7 foi construída a partir de 300 pontos experimentais. Não é possível diferenciar visualmente os pontos de inflexão, na curva obtida, por se tratar de grupamentos ácidos com valores de  $pK_a$  muito próximos. Os dados foram tratados pelo programa de regressão não-linear, determinando-se cinco classes de grupos tituláveis. Os três primeiros valores de  $pK_a$  obtidos estão em uma região de pH típico para grupos carboxílicos. Os dois últimos valores de  $pK_a$  foram típicos de fenóis e aminas. Determinou-se também os volumes de NaOH gastos, sendo o primeiro volume ( $V_0 = 2,58$  mL) correspondente à titulação do excesso de ácido clorídrico, e os outros cinco volumes ( $V_1 = 5,02$ ;  $V_2 = 7,36$ ;  $V_3 = 9,35$ ;  $V_4 = 12,04$  e  $V_5 = 19,63$ ) correspondentes aos volumes do ponto de equivalência de cada grupo titulável. A curva apresentou resultado considerado satisfatório, pois a curva de titulação ajustada pelo programa de regressão ficou muito próxima da curva experimental.

A partir dos volumes de NaOH gastos no decorrer da titulação, pode-se estimar o quanto de carga o material apresenta em diferentes valores de pH. Por exemplo, na titulação da amostra de vermicomposto até pH 7,1 (pH natural do vermicomposto) foram gastos 3,37 mL de NaOH, o que corresponde à  $32,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  do material.

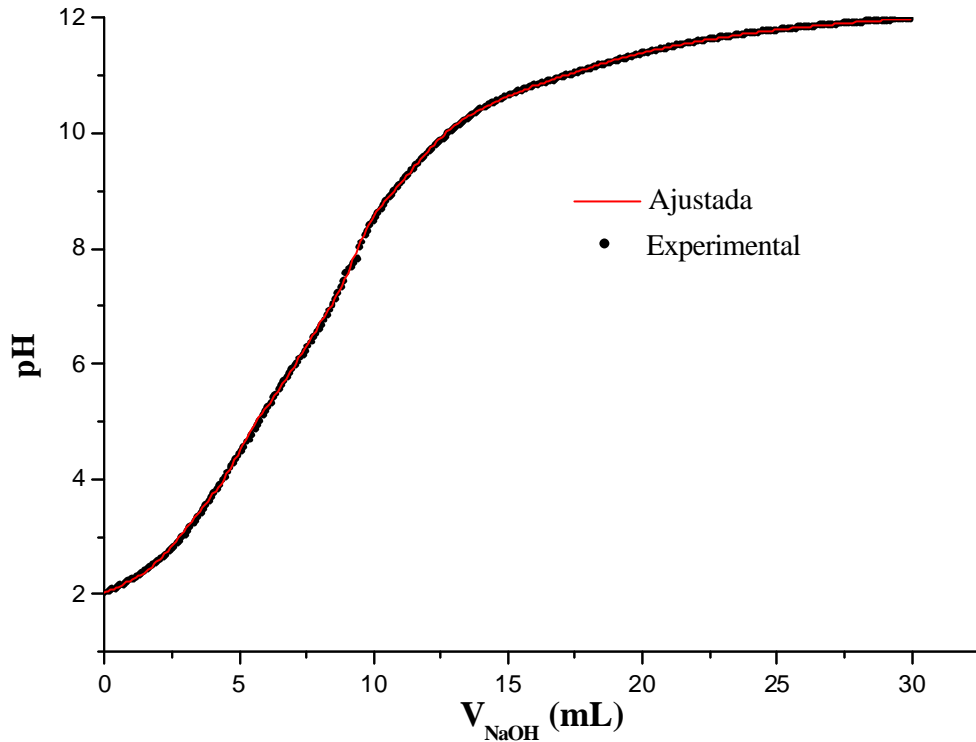


Figura 7 – Curvas de titulação, experimental e ajustada, de amostra de vermicomposto com NaOH.

Os resultados obtidos para os 5 grupos tituláveis de ácido húmico do vermicomposto foram compatíveis com os resultados da literatura para substâncias húmicas, como mostram os valores no Quadro 3.

Quadro 3 – Valores de  $pK_a$  obtidos do ajuste por regressão não-linear da curva de titulação potenciométrica de amostra de vermicomposto estudado, comparados com os resultados de valores médios de  $pK_a$  de ácido húmico encontrados na literatura

	HA <sub>1</sub>	HA <sub>2</sub>	HA <sub>3</sub>	HA <sub>4</sub>	HA <sub>5</sub>
$pK_a^1$	3,50	5,31	6,88	8,97	10,88
$pK_a^2$	4,28	4,96	6,07	7,48	9,31
$pK_a^3$	3,54	5,29	6,90	8,30	9,56

<sup>1</sup> Valores obtidos neste trabalho.

<sup>2</sup> Valores obtidos por GUIMARÃES (2000) de ácidos húmicos extraídos de vermicomposto de esterco bovino.

<sup>3</sup> Valores obtidos por MASINI et al. (1998) citados por GUIMARÃES (2000).

O espectro de infravermelho (Figura 8) indica a presença de grupos característicos de matéria orgânica. Devido à complexidade da mistura de substâncias constituintes do material, observam-se bandas largas, com algumas regiões de absorção de grupos funcionais indefinidas, que podem ser atribuídas à extensiva superposição de absorções individuais.

O espectro de infravermelho do vermicomposto apresentou-se semelhante aos espectros obtidos por PEREIRA e ARRUDA (2003) de três vermicompostos de diferentes regiões.

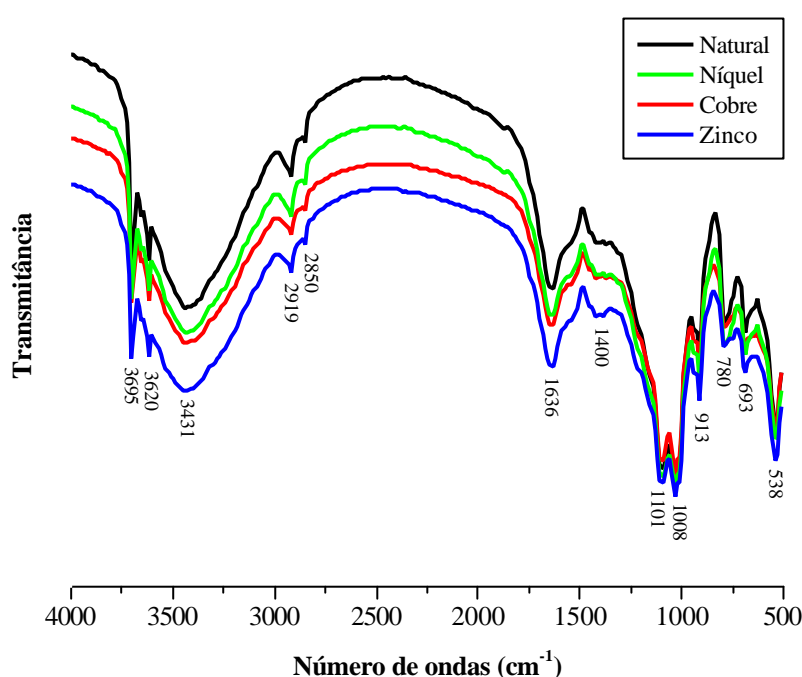


Figura 8 – Espectros de absorção no infravermelho de amostras de vermicomposto natural, vermicomposto enriquecido com Cu, com Ni, ou com Zn.

O espectro apresentou bandas na faixa de 3695 e 3620  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramento N-H de amina, e/ou N-H de aminoácidos. Banda forte e larga centrada em 3431  $\text{cm}^{-1}$ , pode ser atribuída ao estiramento O-H, que corresponde a vários grupos contendo hidroxila. Bandas na região de 2919 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas à estiramento de C-H alifático. Há também uma forte banda na região de 1636  $\text{cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída ao estiramento assimétrico de íons carboxilatos e estiramento C=C de compostos aromáticos (SILVERSTEIN et al., 1994). Banda mais fraca na região de 1400  $\text{cm}^{-1}$  também pode ser atribuída ao estiramento simétrico dos íons carboxilatos.

Intensas bandas na região de 1008 – 1101  $\text{cm}^{-1}$  são características de polissacarídeos ou de ligação Si-O de silicatos presentes na amostra (STEVENSON, 1994). A ausência das bandas 1720 e 1250  $\text{cm}^{-1}$ , características de estiramento de COOH, pode indicar baixa presença de grupos carboxílicos, fato este observado pela determinação desses grupos cujo resultado se encontra no Quadro 2. Bandas na região abaixo de 900  $\text{cm}^{-1}$  são características de impurezas.

Segundo STEVENSON (1994), ao complexar metais com ácido húmico de solo ocorre deslocamento, diminuição ou desaparecimento de algumas bandas. Ao comparar os espectros dos vermicompostos enriquecidos com Cu, com Ni e o com Zn com o espectro do vermicomposto natural (Figura 8), observa-se que praticamente não houve alterações nas bandas. Este fato sugere que a formação de complexos é relativamente fraca e que a interação do metal com o vermicomposto seja preferencialmente eletrostática (SPOSITO, 1989).

No Quadro 4 estão apresentadas as concentrações de alguns metais no vermicomposto natural e nos vermicompostos enriquecidos com Cu, Ni ou Zn utilizados nas colunas. Observa-se que com o processo de enriquecimento do vermicomposto com os metais, as maiores alterações de concentrações ocorreram com a

Quadro 4 – Concentrações dos metais no vermicomposto natural (V1) e nos vermicompostos enriquecidos com Cu (V2), com Ni (V3) e com Zn (V4)

Metal* ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	-----Vermicomposto-----			
	V1	V2	V3	V4
Cu	31,0 ± 6,7	3720 ± 290	28,3 ± 5,4	26,4 ± 1,8
Ni	21,7 ± 2,1	39,3 ± 1,9	4070 ± 370	20,8 ± 2,2
Zn	108 ± 4,4	161 ± 8,5	117 ± 17,7	4840 ± 560
Al	16300 ± 490	16900 ± 1610	17400 ± 550	10400 ± 320
Fe	20100 ± 35	21100 ± 550	17700 ± 1660	18700 ± 1710
Ca	6330 ± 1100	4120 ± 440	6130 ± 840	3880 ± 600
Cd	1,7 ± 0,1	3,8 ± 0,5	2,1 ± 0,3	1,7 ± 0,2
Pb	2,6 ± 0,7	2,7 ± 0,3	1,2 ± 0,3	2,0 ± 0,5
Mg	2670 ± 230	613 ± 110	1740 ± 160	950 ± 290
Na	475 ± 46	220 ± 44	237 ± 33	270 ± 15
K	6110 ± 460	463 ± 54	346 ± 55	3470 ± 290

\* Mineralização com  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  e HF concentrados. Média de 3 repetições ± desvio padrão

passagem dos efluentes contendo Cu ou Ni, onde observou-se acréscimo na concentração de Cd, que pode ser justificada pela presença desse metal nos efluentes (Quadro 5). Com a passagem dos efluentes de Cu ou Zn através do material ocorreu redução na concentração de Ca. As concentrações de Mg, Na e K diminuíram em todos os vermicompostos enriquecidos. A redução dessas concentrações pode ser atribuída à dessorção provocada pelos cátions.

Os efluentes não apresentaram material particulado em suspensão em sua composição. No Quadro 5 estão apresentadas as concentrações dos metais e os valores de pH nos efluentes. A concentração de Cu atingiu  $700 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que a de Ni atingiu  $1600 \text{ mg L}^{-1}$  e as de Zn  $230 \text{ mg L}^{-1}$  (1ª coleta) e  $2400 \text{ mg L}^{-1}$  (2ª coleta). Estes valores são considerados muito altos, tendo em vista que as concentrações máximas de Cu, Ni e Zn, permitidas para emissão de efluentes em cursos d'água são 1, 2 e  $5 \text{ mg L}^{-1}$ , respectivamente (BRASIL, 1986). Apenas o efluente contendo Cu apresentou pH ácido, o que pode caracterizar outro problema ambiental, pois as normas do CONAMA estabeleceram que o pH deve estar compreendido entre 5 e 9 para o lançamento de efluente em cursos d'água.

Quadro 5 – Caracterização dos efluentes da indústria de galvanoplastia contendo Cu, Ni e Zn

Metal* ( $\text{mg L}^{-1}$ )	-----Efluente-----			
	Cu	Ni	Zn (1ª coleta)	Zn (2ª coleta)
Cu	$700 \pm 8$	$0,03 \pm 0,001$	$0,1 \pm 0,01$	$0,1 \pm 0,01$
Ni	$1,2 \pm 0,03$	$1600 \pm 15$	$0,2 \pm 0,004$	$0,3 \pm 0,004$
Zn	$8,0 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	$230 \pm 13$	$2400 \pm 26$
Al	$1,4 \pm 0,02$	$0,2 \pm 0,02$	$0,3 \pm 0,01$	$0,4 \pm 0,01$
Fe	$2,3 \pm 0,02$	$0,02 \pm 0,002$	$0,5 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,01$
Ca	$3,6 \pm 0,05$	$5,6 \pm 0,06$	$5,0 \pm 0,3$	$9,7 \pm 0,2$
Mg	$2,2 \pm 0,03$	$97,3 \pm 0,6$	$2,5 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,1$
Cd	$0,3 \pm 0,001$	$0,02 \pm 0,001$	$0,02 \pm 0,001$	$0,06 \pm 0,004$
Pb	$0,06 \pm 0,01$	$< 0,004^{**}$	$0,08 \pm 0,001$	$0,2 \pm 0,001$
Na	$57,2 \pm 3,0$	$68,2 \pm 1,4$	$98,1 \pm 3,0$	$680 \pm 17$
K	$9,9 \pm 0,3$	$10,4 \pm 0,8$	$1100 \pm 13$	$9480 \pm 193$
pH	2,0	7,4	6,9	6,9

\* Média de três repetições  $\pm$  desvio padrão

\*\* O número após o símbolo  $<$  indica o limite de detecção.

Pode-se ainda observar no Quadro 5 que o efluente de Zn (2ª coleta) apresenta concentrações relativamente elevadas de Na e K. A presença desses metais no efluente é devida à composição dos sais utilizados nos banhos. Segundo informações obtidas na indústria de galvanoplastia, que forneceu os efluentes, os principais componentes do banho de Ni são o sulfato de níquel, cloreto de níquel e ácido bórico; o banho de Cu contém sulfato de cobre, ácido sulfúrico, e o banho de Zn contém cloreto de potássio, cloreto de zinco e ácido bórico.

#### **4.2. Avaliação da retenção de metais pelo vermicomposto**

Nas Figuras 9, 10, 11a e 11b estão apresentadas as relações entre as concentrações de Cu, ou Ni, ou Zn nos eluatos e a porcentagem de retenção de cada alíquota em função das massas dos respectivos metais acumuladas (em mg) retidas por grama de vermicomposto.

De acordo com o que foi apresentado no Quadro 5, o efluente com Cu apresentou concentração inicial de  $700 \text{ mg L}^{-1}$ , o de Ni  $1600 \text{ mg L}^{-1}$  e o de Zn (da 2ª coleta),  $2400 \text{ mg L}^{-1}$ . Porém, com o armazenamento dos mesmos, observou-se formação de precipitados. Assim, para a realização do experimento, os efluentes foram filtrados. A concentração final de Cu obtida foi de  $690 \text{ mg L}^{-1}$ , enquanto que as de Ni foram  $800 \text{ mg L}^{-1}$  e  $840 \text{ mg L}^{-1}$ . As concentrações de Zn foram  $1800$  e  $1790 \text{ mg L}^{-1}$ .

A retenção de Cu nas primeiras alíquotas foi de aproximadamente 100 % (Figura 9) sendo que mesmo após atingir a concentração máxima permitida no eluato ( $1 \text{ mg L}^{-1}$ ) observou-se ainda, retenção acima de 98 % do metal.

Além da retenção de metais, dos efluentes, o vermicomposto apresentou outro benefício que foi a elevação do pH. Os efluentes com Cu em pH natural (pH 2,0) ou Zn em pH 2,0 sofreram elevação de pH para a faixa de 6,5 a 7,3. Estes são valores compatíveis com os limites estabelecidos pelo CONAMA (BRASIL, 1986), ou seja, pH entre 5 e 9. Os valores de pH dos efluentes contendo Ni ou Zn (pH natural 7,4 e 6,9, respectivamente) não variaram apreciavelmente após a passagem dos mesmos pelo vermicomposto.

A partir da concentração máxima de Cu permitida para lançamento de efluente em cursos d'água (BRASIL, 1986) e com base na equação da Figura 9, calculou-se a

capacidade de retenção deste material, obtendo-se 3,0 mg do metal por grama de vermicomposto.

Considerando que a indústria de galvanoplastia, que forneceu os efluentes, elimina, diariamente, até 250 L de efluente contendo  $690 \text{ mg L}^{-1}$  de Cu, e que a retenção do metal é de  $3 \text{ mg g}^{-1}$ , estima-se que seriam necessários 57,5 kg de vermicomposto ao dia, para tratar o efluente nas condições estudadas.

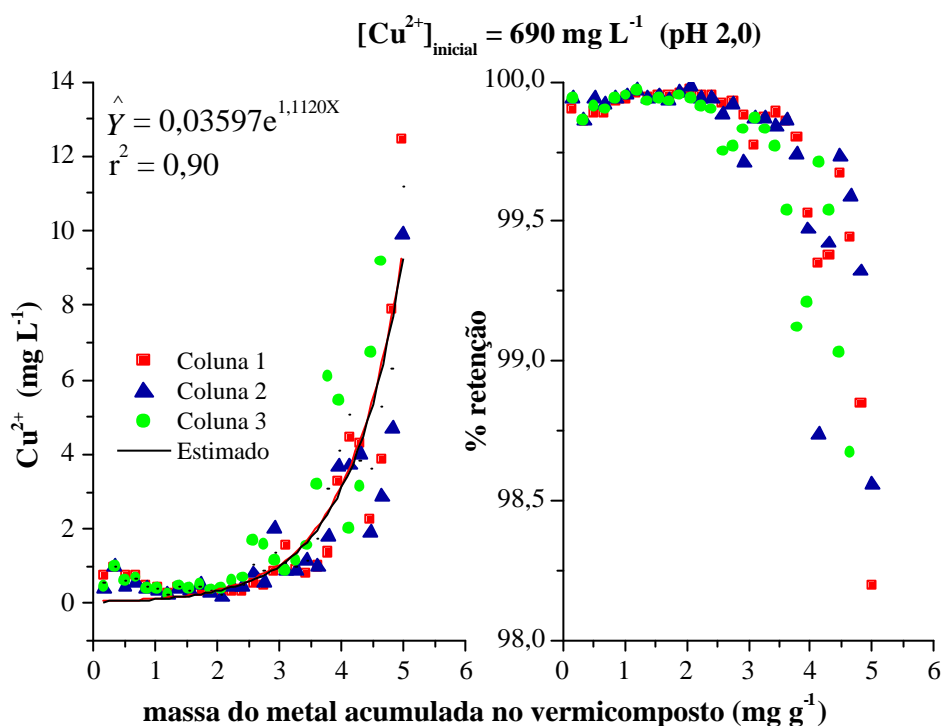


Figura 9 – Concentrações de cobre no eluato (Y) e respectivas porcentagens de retenção nas alíquotas sucessivas em função da massa do metal acumulada retida (X) no vermicomposto.

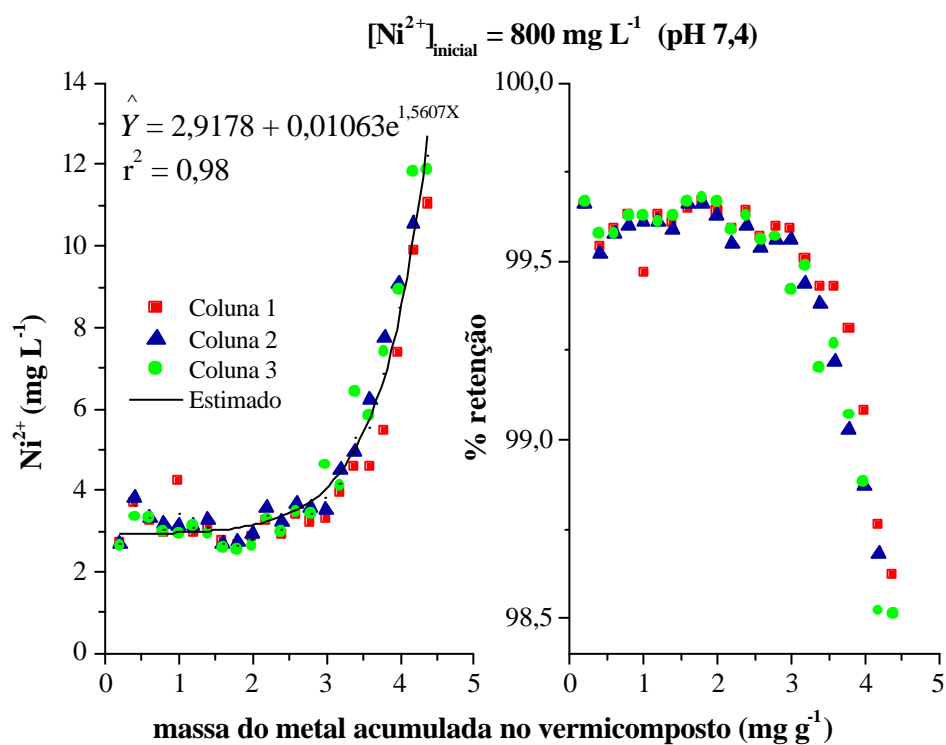
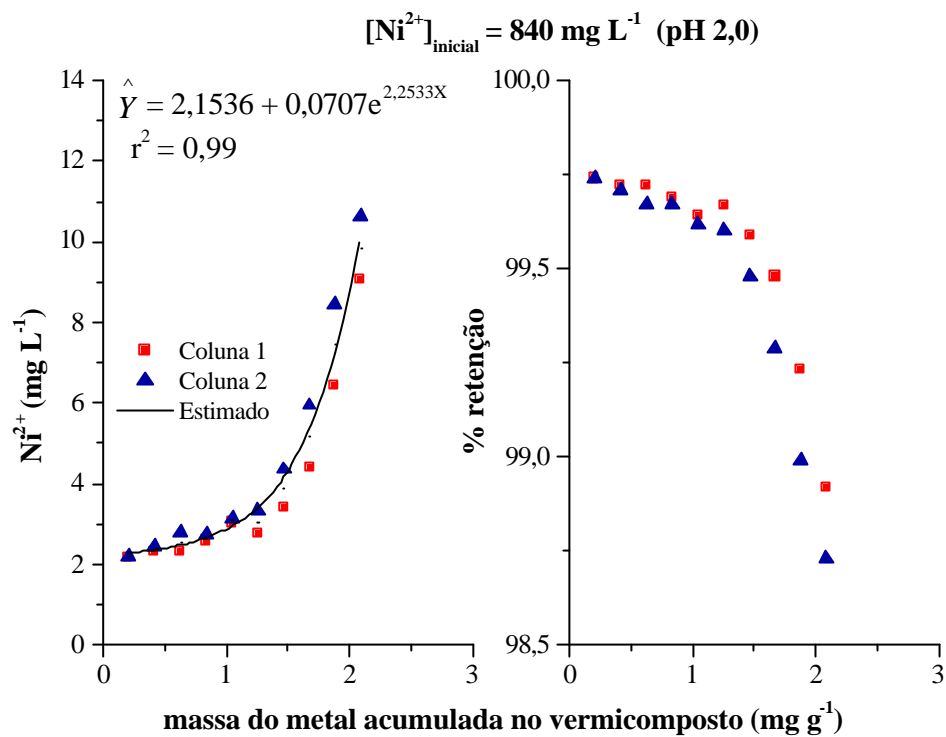


Figura 10 – Concentrações de níquel no eluato (Y) e respectivas porcentagens de retenção nas alíquotas sucessivas em função da massa do metal acumulada retida (X) no vermicomposto.

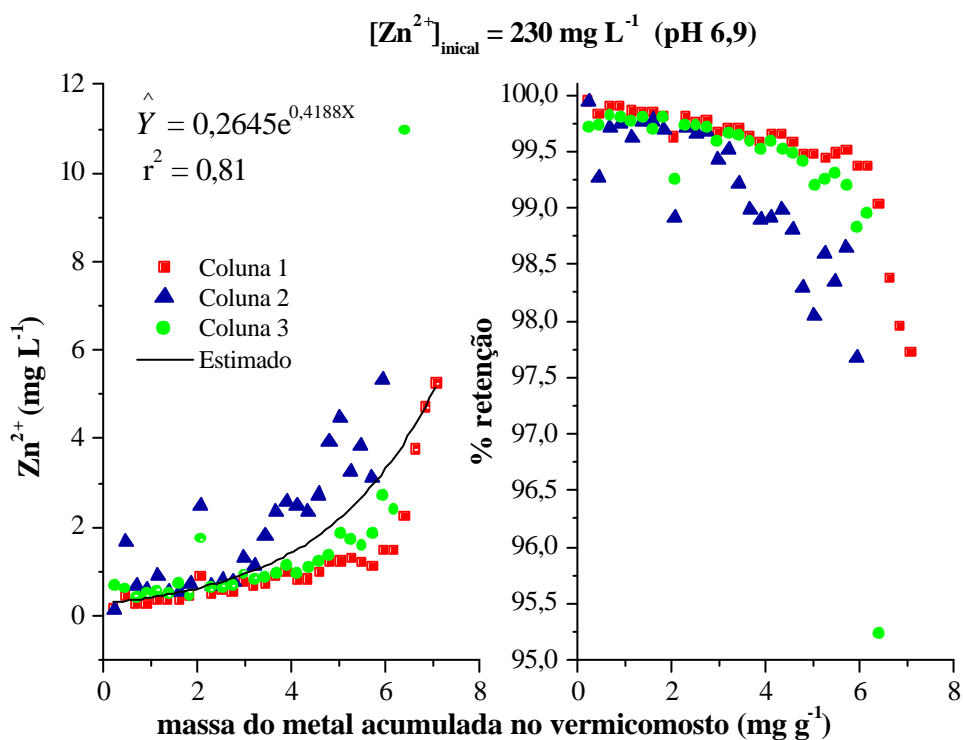
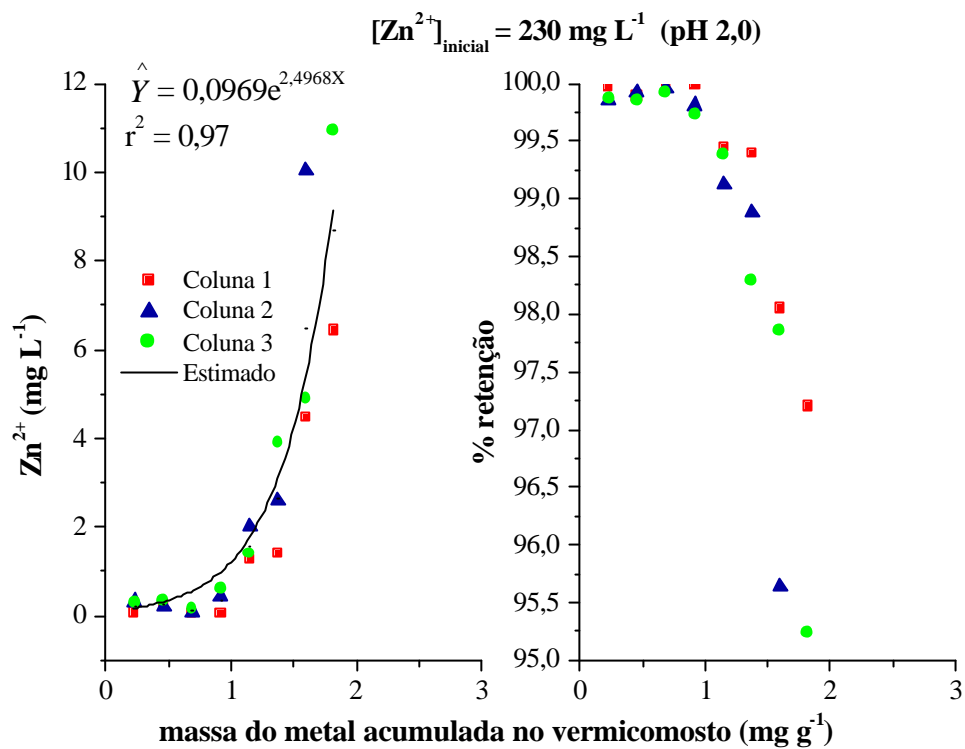


Figura 11a – Concentrações de zinco no eluato (Y) e respectivas porcentagens de retenção nas alíquotas sucessivas em função da massa do metal acumulada retida (X) no vermicomposto.

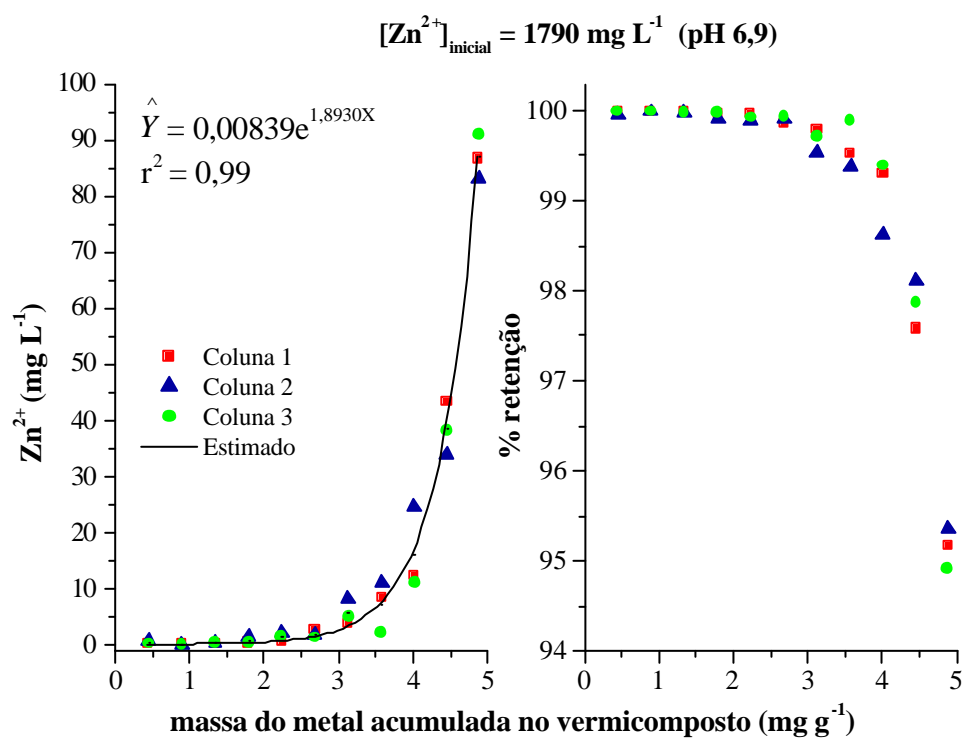
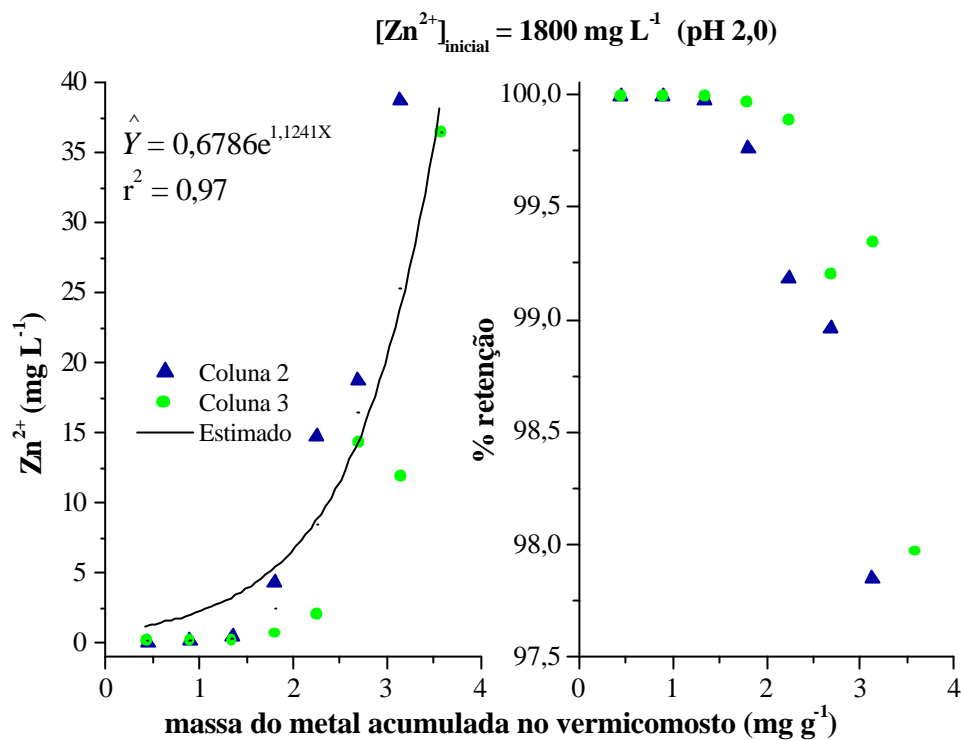


Figura 11b – Concentrações de zinco no eluato (Y) e respectivas porcentagens de retenção nas alíquotas sucessivas em função da massa do metal acumulada retida (X) no vermicomposto.

Na Figura 10 pode-se observar que para as primeiras alíquotas houve retenção de Ni acima de 99,5 %, porém mesmo com esta alta retenção, desde a primeira alíquota o eluato apresentou concentração acima do admitido pelo CONAMA (BRASIL, 1986), que é  $2 \text{ mg L}^{-1}$ . Em virtude disto, fez-se um teste onde o eluato (coletado em balão volumétrico de 200 mL) foi repassado na coluna. Assim, o eluato tornava-se uma nova alíquota (de 190 mL) que foi coletada em balão volumétrico de 500 mL. Após a passagem dessa alíquota não houve retenção do metal. Porém, em um segundo teste, onde a passagem da alíquota (de 190 mL) foi realizada em uma nova coluna com vermicomposto natural a retenção foi superior a 95 %.

Como o pH do vermicomposto + efluente (na coluna) estava em torno de 7 e a concentração inicial do efluente era de  $1,36 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , através de cálculo, baseado na constante do produto de solubilidade do  $\text{Ni(OH)}_2$ ,  $K_{ps} 8,7 \cdot 10^{-19} (\text{mol L}^{-1})^3$ , pode-se concluir que houve precipitação do Ni como hidróxido. Este fato sugere que a retenção do metal pelo vermicomposto pode ter ocorrido por complexação, interação eletrostática e precipitação na forma de hidróxido. Logo na primeira alíquota, o metal poderia ser retido pelos três processos, porém, quando a alíquota de 190 mL era repassada através do vermicomposto, apesar do pH ser favorável à precipitação (em torno de 7), a concentração do metal não foi suficiente para alcançar o  $K_{ps}$ . Como não ocorria precipitação e estando parte dos sítios já ocupados pelo metal da primeira alíquota, não houve retenção na repassagem. Enquanto que ocorria retenção quando a repassagem era feita em coluna com vermicomposto natural, pois os sítios de retenção, do material estavam ainda livres.

A precipitação na forma de hidróxidos pode também ter ocorrido no processo de retenção do Cu e do Zn (Figuras 9, 11a e 11b), tendo em vista que as concentrações dos metais e o pH eram favoráveis. O produto de solubilidade do  $\text{Cu(OH)}_2$  e do  $\text{Zn(OH)}_2$  são, respectivamente,  $4,8 \cdot 10^{-20}$  e  $1,0 \cdot 10^{-17} (\text{mol L}^{-1})^3$ .

Para que o efluente contendo Ni seja tratado até os limites estabelecidos pela Legislação, deve-se aumentar a razão massa de vermicomposto/volume da alíquota ou usar um sistema de colunas em série.

Pode-se observar na Figura 10 que a capacidade de retenção do Ni pelo vermicomposto sofreu influência do pH inicial do efluente. A média da concentração de Ni nas alíquotas do efluente em pH inicial 7,4 não variou muito até, aproximadamente, 2,5 mg de Ni por grama de vermicomposto. Por outro lado, a reprodutibilidade dos dados das 3 colunas também foi melhor em relação ao efluente em pH inicial 2,0.

Na avaliação da retenção do Ni e do Zn em pH 2,0 (Figuras 10 e 11b) foram utilizados os resultados de apenas duas colunas, porque os dados da 3ª coluna apresentaram variação muito grande comparado com os dados das outras duas colunas. É possível que esta variação seja devida à ocorrência de fluxo preferencial das alíquotas no interior da coluna causado pela heterogeneidade do vermicomposto e no processo de preenchimento e compactação do material na coluna.

A influência do pH pode estar relacionada com o fato de que, em meio ácido, há competição entre os íons metálicos e os íons  $H^+$  e, desta forma, muitos grupamentos químicos da matéria orgânica podem ficar protonados, desfavorecendo assim o processo de retenção do metal.

Como no estudo da retenção do Ni, desde a primeira alíquota, a concentração do metal no eluato foi superior ao permitido pela Legislação, não foi possível estimar a massa de vermicomposto necessária para tratamento desse efluente.

Na avaliação da retenção de Zn (Figura 11a e 11b) observou-se que as primeiras alíquotas apresentaram retenção próxima a 100 % e, mesmo após ultrapassar o limite estabelecido pela Legislação, a retenção foi superior a 95 %. Este fato também foi observado na retenção do Cu e do Ni. Isto mostra que ao utilizar o vermicomposto como filtro para retenção desses metais até os limites estabelecidos pelo CONAMA, não se alcançou a saturação do material.

Na Figura 11a observa-se claramente a influência do pH na capacidade de retenção do Zn pelo vermicomposto. Em pH natural (6,9), a retenção foi mais expressiva que em pH 2,0. Observa-se também (Figura 11a e 11b) que, para o efluente em pH natural e concentração mais baixa ( $230 \text{ mg L}^{-1}$ ), a retenção foi bem superior em relação ao efluente mais concentrado ( $1790 \text{ mg L}^{-1}$ ). A diferença de retenção em função da concentração pode ser devida ao tempo de contato do metal com os sítios de retenção do vermicomposto. Como a vazão das coletas das alíquotas eram constantes ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ), é possível que para o efluente mais concentrado o tempo de contato do metal com o vermicomposto não tenha sido suficiente para ocorrer interação metal-sítios de retenção.

Mesmo que a retenção tenha variado em função do pH do efluente e da concentração do metal, o vermicomposto mostrou-se eficiente no tratamento do efluente contendo Zn.

LAMIM et al. (1998) mostrou o efeito do tempo sobre a adsorção de cobre e zinco, por vermicomposto, a partir de soluções individuais, utilizando sistema em

batelada. A adsorção máxima de íons  $\text{Cu}^{2+}$  foi obtida após 16 horas de agitação e a de íons  $\text{Zn}^{2+}$  após 20 horas de agitação. No presente trabalho, o objetivo foi verificar a eficiência do vermicomposto na adsorção de metais e não avaliar o tempo necessário para atingir um valor máximo de adsorção, mas vale ressaltar que esta é uma variável relevante nesse processo.

A partir da concentração máxima de Zn para lançamento de efluente em cursos d'água admitida pelo CONAMA ( $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) e com base nas equações da Figura 11, foi calculada a capacidade de retenção do metal pelo vermicomposto. Em função dessa capacidade, considerando que a indústria de galvanoplastia elimina, diariamente, até 250 L de efluente contendo Zn, pode-se estimar a massa de vermicomposto necessária para tratar o efluente nas diferentes condições (Quadro 6).

Quadro 6 – Capacidade de retenção de Zn pelo vermicomposto e massa estimada do vermicomposto que deve ser utilizada pela indústria de galvanoplastia para retirar o Zn do efluente em diferentes valores de pH e concentração do metal

pH	Concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Retenção ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Consumo de vermicomposto* (kg)
2,00	230	1,58	36,4
	1800	1,78	252,8
6,90	230	7,02	8,2
	1790	3,38	132,4

\* Considerando eliminação, pela indústria, de 250 L de efluente ao dia

Outro fator que pode influenciar no processo de retenção de metais, além do efeito do tempo, é a competição com outros cátions presentes na solução. JORDÃO et al. (2002) verificaram maior retenção de níquel e zinco, por parte do vermicomposto, quando foram utilizadas soluções preparadas em laboratório, em relação às de efluentes. Isto foi justificado considerando que efluentes podem conter outros constituintes capazes de interferir na adsorção da espécie iônica de interesse.

PETRONI e PIRES (2000) estudando a adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa verificaram que a partir de certos valores de concentração, os íons  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  podem agir como interferentes no processo de retenção dos metais em

estudo. Porém, a interferência dos íons  $H^+$  é mais significativa, pois começa a ocorrer em concentração bem inferior a dos outros íons.

O efluente contendo Zn apresentava alta concentração de Na e K (Quadro 5), porém pode-se observar pelos resultados da análise do vermicomposto enriquecido com Zn (Quadro 4) que esses metais não foram retidos pelo vermicomposto. Este fato sugere que as concentrações de Na e K no efluente não foram suficientes para causar interferência.

Considerando a quantidade total de carga no vermicomposto em pH natural (7,1), estimada por meio da titulação potenciométrica que foi de  $32,7 \text{ cmol}_c \text{ kg}^{-1}$  e que, por exemplo, na avaliação da retenção de Cu pelo vermicomposto foram passadas um total de 29 alíquotas de efluente com concentração de  $690 \text{ mg L}^{-1}$ , o que correspondem à  $1,58 \text{ cmol}_c$  do metal. Como foram utilizados 100 g de vermicomposto em cada coluna, isso corresponde à  $3,27 \text{ cmol}_c$ . Pode-se observar que, cerca de,  $1,69 \text{ cmol}_c$  do material continuavam disponíveis para interagir com o metal, ou seja, 51,7 % dos sítios de retenção do vermicomposto não foram completamente ocupados.

O mesmo pode ser observado calculando-se o total de carga correspondente às massas de Ni e Zn adicionadas nas colunas. Na avaliação da retenção de Ni com concentração de 840 e  $800 \text{ mg L}^{-1}$ , foram passadas 10 e 22 alíquotas do efluente, respectivamente, que correspondem a 0,72 e  $1,50 \text{ cmol}_c$ . Na avaliação da retenção do Zn com concentração de  $230 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 2,0 e pH 6,9, foram passadas 8 e 31 alíquotas, respectivamente, que correspondem a 0,29 e  $1,11 \text{ cmol}_c$ . Para o efluente de Zn com concentração de 1800 e  $1790 \text{ mg L}^{-1}$ , foram passadas 8 e 11 alíquotas do efluente, respectivamente, correspondendo a 1,12 e  $1,53 \text{ cmol}_c$ . Em todos os casos, apesar da concentração no eluato ultrapassar a admitida pela Legislação, o material continua com cargas disponíveis, ou seja, apresenta potencialidade para reter os metais.

Neste trabalho, observou-se que no processo de retenção dos metais pelo vermicomposto, além das influências do pH e da concentração do metal, outro fator apresentou-se como relevante, ou seja, o tempo em que a coluna ficava em repouso, apenas com água. Quando as colunas permaneciam em repouso por algumas horas, ocorria maior retenção do metal pelo vermicomposto na passagem da próxima alíquota. Isto talvez possa ser justificado pelo equilíbrio que ocorre entre os íons metálicos retidos no material e os íons na solução. Ou seja, quando em repouso, ocorria liberação de íons fracamente retidos no vermicomposto e dessa forma mais sítios ficavam disponíveis para retenção do metal na passagem da próxima alíquota.

### 4.3. Disponibilidade de Cu, Ni e Zn no solo

No Quadro 7 encontram-se os valores médios das concentrações de Cu, Ni e Zn extraídas pelo DTPA em amostras de solo às quais foram adicionados vermicompostos em diferentes doses.

As concentrações de Cu, Ni e Zn extraídas pelo DTPA, em todas as doses testadas, foram maiores nos vermicompostos enriquecidos com esses metais (Quadro 7). Não foi observada interferência mútua, ou seja, o enriquecimento com um metal não influenciou as concentrações dos outros metais extraídos, fato indicado pelas equações de regressão das concentrações dos metais extraídos em função das doses adicionadas dos vermicompostos (Quadro 8). Assim, por exemplo, o aumento da dose do vermicomposto enriquecido com Cu resultou em aumento linear na concentração desse elemento extraído pelo DTPA, sem contudo interferir nas concentrações de Ni e de Zn extraídos. Da mesma forma, a adição de doses crescentes de vermicomposto enriquecido com Ni ocasionou aumento linear nas concentrações de Ni obtidas pelo DTPA, mas não influenciou nas concentrações de Cu e de Zn extraídos. Igualmente, o aumento da dose de vermicomposto enriquecido com Zn causou aumento linear nas concentrações de Zn extraídas pelo DTPA mas não influenciou nas concentrações de Cu e de Ni extraídos.

A ausência de interferência mútua pode ser explicada com base nos dados constantes do Quadro 4, que mostram que as concentrações totais dos outros metais, que não o do enriquecimento, não diferem significativamente daquelas do vermicomposto natural. Assim, por exemplo, no vermicomposto enriquecido com Zn, as concentrações de Cu ( $26,4 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e de Ni ( $20,8 \text{ mg kg}^{-1}$ ) são próximas daquelas verificadas para esses metais no vermicomposto natural ( $31,0$  e  $21,7 \text{ mg kg}^{-1}$ , respectivamente).

Baseando-se nas concentrações totais de Cu, Ni e Zn nos vermicompostos enriquecidos com os respectivos elementos (Quadro 4) foram calculadas as concentrações totais nas doses 25, 50, 65 e  $80 \text{ t ha}^{-1}$ . As concentrações de Cu foram 46,5; 93,0; 120,9 e  $148,8 \text{ mg kg}^{-1}$ , as de Ni 50,9; 101,8; 132,3 e  $162,8 \text{ mg kg}^{-1}$  e as de Zn 60,5; 121,0; 157,3; e  $193,6 \text{ mg kg}^{-1}$ , nos respectivos tratamentos.

Segundo KABATA-PENDIAS (1984) concentrações totais de Cu na faixa de 60 a  $125 \text{ mg kg}^{-1}$ , de Ni acima de  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  e de Zn entre 70 e  $400 \text{ mg kg}^{-1}$  em solo, são consideradas concentrações críticas, ou seja, são níveis acima dos quais pode ocorrer

toxicidade. Logo, neste trabalho, observou-se para os vermicompostos enriquecidos com Cu, Ni ou Zn, que a partir da dose 50 t ha<sup>-1</sup> foram alcançados os respectivos níveis tidos como limiar de toxicidade, para a concentração total desses elementos no solo.

Quadro 7 – Concentrações de Cu, Ni e Zn extraídas pelo DTPA em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	V1	V2	V3	V4
-----Cu (mg kg <sup>-1</sup> )-----				
0	0,21			
25	0,12 b	16,64 a	0,13 b	0,18 b
50	0,11 b	38,69 a	0,15 b	0,17 b
65	0,17 b	44,07 a	0,16 b	0,24 b
80	0,17 b	60,14 a	0,19 b	0,20 b
-----Ni (mg kg <sup>-1</sup> )-----				
0	0,04			
25	0,06 b	0,14 b	19,16 a	0,01 b
50	0,07 b	0,26 b	35,06 a	0,05 b
65	0,10 b	0,28 b	48,88 a	0,03 b
80	0,13 b	0,38 b	65,25 a	0,05 b
-----Zn (mg kg <sup>-1</sup> )-----				
0	0,46			
25	0,79 b	0,81 b	0,63 b	29,25 a
50	0,98 b	1,32 b	0,89 b	64,85 a
65	1,25 b	1,39 b	1,04 b	80,44 a
80	1,33 b	1,81 b	1,19 b	107,56 a

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Quadro 8 – Equações de regressão ajustadas para as concentrações (Y, em mg kg<sup>-1</sup>) de Cu, Ni e Zn extraídas pelo DTPA em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4), em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	Equações	r <sup>2</sup>
-----Cu-----		
1	$\hat{Y} = 0,16$	
2	$\hat{Y} = - 0,5 + 0,7365^{**} X$	0,991
3	$\hat{Y} = 0,17$	
4	$\hat{Y} = 0,20$	
-----Ni-----		
1	$\hat{Y} = 0,08$	
2	$\hat{Y} = 0,22$	
3	$\hat{Y} = -1,14 + 0,7912^{**} X$	0,991
4	$\hat{Y} = 0,04$	
-----Zn-----		
1	$\hat{Y} = 0,96$	
2	$\hat{Y} = 1,16$	
3	$\hat{Y} = 0,84$	
4	$\hat{Y} = -1,59 + 1,3205^{**} X$	0,995

\*\* Significativo a 1 % de probabilidade, pelo teste t.

Por meio das equações de regressão apresentadas no Quadro 8, tem-se que as concentrações estimadas de Cu, Ni e Zn extraídos pelo DTPA, nas doses de 25, 50, 65 e 80 t ha<sup>-1</sup> dos vermicompostos enriquecidos com os metais, foram 17,9; 36,3; 47,4 e 58,4 mg kg<sup>-1</sup> respectivamente, para o Cu; 18,64; 38,42; 50,29 e 62,16 mg kg<sup>-1</sup> para o Ni e 34,60; 67,62; 87,42 e 107,23 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn. Essas concentrações correspondem, em média, a 40 % da concentração total de Cu e de Ni nos vermicompostos enriquecidos com esses metais e a 54 % da concentração total de Zn no vermicomposto enriquecido com este metal. As concentrações de Cu, Ni e Zn extraídas pelo DTPA do vermicomposto natural foram, respectivamente, 0,16; 0,08 e 0,96 mg kg<sup>-1</sup>, valores que correspondem a 0,52 % do Cu, 0,37 % do Ni e 0,89 % do Zn total no vermicomposto. Do solo, o DTPA extraiu 0,21 mg kg<sup>-1</sup> de Cu; 0,04 mg kg<sup>-1</sup> de Ni e 0,46 mg kg<sup>-1</sup> de Zn,

existente. Assim, pode-se inferir que há forte interação desses metais com o vermicomposto natural e com o solo, enquanto que ocorre fraca interação dos mesmos com o vermicomposto, quando este material é utilizado como filtro para retenção dos metais. Esta fraca interação também foi sugerida na análise dos espectros de infravermelho dos vermicompostos enriquecidos mostrados na Figura 8.

#### 4.3.1. Variação de pH no substrato antes e após o cultivo

Um dos fatores que influenciam na disponibilidade dos metais é o valor do pH do solo. No presente trabalho observou-se redução do pH durante o cultivo, em todos os tratamentos (Quadro 9), que pode ser atribuída ao uso de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  na fertilização nitrogenada, realizada parte no plantio e parte em cobertura, durante o cultivo das plantas, e conseqüente nitrificação.

Quadro 9 – Valores de pH de amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), no dia do transplântio das mudas (TM) e no dia da colheita (C) da alface, em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	-----V1-----		-----V2-----		-----V3-----		-----V4-----	
	TM	C	TM	C	TM	C	TM	C
0	6,67	6,06						
25	6,18	5,63	6,63	5,83	6,48	5,87	6,51	5,92
50	6,19	5,79	6,53	5,85	6,51	5,89	6,50	5,93
65	6,15	5,80	6,49	5,82	6,54	5,92	6,51	5,99
80	6,11	5,81	6,47	5,89	6,55	6,00	6,48	5,96

A variação de pH pode ter efeitos marcantes sobre a solubilização de nutrientes. A necessidade de manter o balanço de cátions e ânions faz com que a raiz forneça íons  $\text{H}^+$ , no caso de absorção de excesso de cátions em relação a ânions, e íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HCO}_3^-$  no caso de excesso de absorção de ânions. Essa diferença de comportamento é bastante dependente da forma com que se fornece nitrogênio às plantas, uma vez que esse é o nutriente absorvido em maior proporção pela maioria delas. Quando N é fornecido na forma de íons  $\text{NO}_3^-$  ocorre maior liberação de íons  $\text{OH}^-$  ou  $\text{HCO}_3^-$ , o que provoca alcalinização da rizosfera; o contrário acontece com plantas nutridas apenas

com N na forma de  $\text{NH}_4^+$ , em que se observa tendência de acidificação da rizosfera pela liberação de íons  $\text{H}^+$  (BATAGLIA, 1988).

Segundo MALAVOLTA (1994), a faixa de pH do solo considerada ideal para o cultivo de alface varia de 5,7 a 7,0. Fora dessa faixa, a produção pode ser afetada, uma vez que a disponibilidade de nutrientes é comprometida. Em geral, os valores de pH encontraram-se dentro dessa faixa (Quadro 9).

#### **4.4. Efeito dos metais na produção de alface**

A produção de matéria seca obtida neste trabalho, mesmo no solo sem adição de vermicomposto ou com vermicomposto natural, foi inferior àquelas geralmente verificadas em outros trabalhos com alface em condições de solo em vasos contendo composto orgânico, mesmo considerando a possibilidade de diferenças nas variedades utilizadas (PEREIRA, 2001; SILVA, 2000; NASCENTES, 1998 e COSTA, 1994).

A adição de água em excesso, nos primeiros dias de cultivo, com o objetivo de avaliar o lixiviado, pode ter sido um fator que influenciou negativamente na produção da alface. Outro fator possivelmente limitante ao crescimento das plantas foi a dose de P utilizada na adubação de plantio, que se mostrou insuficiente com base nas baixas concentrações de P encontradas na parte aérea das plantas (Quadro 2A).

No Quadro 10 encontram-se apresentados os valores médios da produção de matéria fresca da parte aérea (MFPA), da matéria seca da parte aérea (MSPA), da matéria seca das raízes (MSR) e da matéria seca total (MST), nas diferentes doses do vermicomposto natural e dos vermicompostos enriquecidos com Cu, Ni ou Zn.

Na dose de  $25 \text{ t ha}^{-1}$  observou-se que não houve efeito do vermicomposto na produção de matéria fresca e matéria seca da parte aérea, da matéria seca da raiz e da matéria seca total. Nas doses de 50, 65 e  $80 \text{ t ha}^{-1}$ , observou-se, em geral, menor produção quando aplicados os vermicompostos enriquecidos, em relação ao vermicomposto natural. Assim, a partir da dose recomendada de adubos orgânicos pela COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS (1999),  $50 \text{ t ha}^{-1}$ , o enriquecimento mostrou efeito negativo na produção. Este efeito está coerente com os dados obtidos pela extração dos metais pelo DTPA, que mostraram que, a partir desta dose, os vermicompostos enriquecidos apresentavam potencial para contaminação do solo. Porém, mesmo com esse efeito negativo, a aplicação dos

vermicompostos enriquecidos proporcionou maior produção quando comparados com solo que recebeu apenas adubação mineral (Quadro 11).

Quadro 10 – Produção de matéria fresca da parte aérea (MFPA), matéria seca da parte aérea (MSPA), de raízes (MSR) e total (MST) de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	V1	V2	V3	V4
-----MFPA (g vaso <sup>-1</sup> )-----				
0	10,05			
25	17,02 a	11,75 a	15,75 a	13,53 a
50	34,40 a	14,77 b	16,36 ab	18,72 ab
65	38,49 a	20,42 b	15,84 b	27,08 ab
80	53,58 a	22,86 b	23,30 b	26,15 b
-----MSPA (g vaso <sup>-1</sup> )-----				
0	1,16			
25	2,12 a	1,46 a	2,03 a	1,61 a
50	3,97 a	1,80 b	1,89 b	1,90 b
65	4,17 a	2,42 ab	2,02 b	2,57 ab
80	5,56 a	2,87 b	2,73 b	2,50 b
-----MSR (g vaso <sup>-1</sup> )-----				
0	0,15			
25	0,53 a	0,30 a	0,26 a	0,36 a
50	0,98 a	0,38 b	0,33 b	0,32 b
65	0,91 a	0,43 b	0,26 b	0,33 b
80	0,93 a	0,62 ab	0,56 ab	0,35 b
-----MST (g vaso <sup>-1</sup> )-----				
0	1,30			
25	2,66 a	1,76 a	2,28 a	1,96 a
50	4,95 a	2,18 b	2,22 b	2,21 b
65	5,07 a	2,85 ab	2,28 b	2,89 ab
80	6,49 a	3,49 b	3,29 b	2,86 b

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Quadro 11 – Equações de regressão ajustadas para produção (Y, em g vaso<sup>-1</sup>) de matéria fresca da parte aérea (MFPA), de matéria seca da parte aérea (MSPA), de raízes (MSR) e total (MST) de plantas de alface em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	Equação	r <sup>2</sup>
-----MFPA-----		
1	$\hat{Y} = 7,16 + 0,5352^{**} X$	0,962
2	$\hat{Y} = 8,67 + 0,1659^{*} X$	0,921
3	$\hat{Y} = 10,60 + 0,1303^{*} X$	0,778
4	$\hat{Y} = 9,12 + 0,2269^{**} X$	0,924
-----MSPA-----		
1	$\hat{Y} = 1,01 + 0,0541^{**} X$	0,974
2	$\hat{Y} = 1,01 + 0,0212^{*} X$	0,936
3	$\hat{Y} = 1,29 + 0,0153^{*} X$	0,769
4	$\hat{Y} = 1,15 + 0,0180^{*} X$	0,936
-----MSR-----		
1	$\hat{Y} = 0,25 + 0,0103^{**} X$	0,845
2	$\hat{Y} = 0,14 + 0,0052^{**} X$	0,942
3	$\hat{Y} = 0,14 + 0,0039^{**} X$	0,678
4	$\hat{Y} = 0,30$	
-----MST-----		
1	$\hat{Y} = 1,26 + 0,0644^{**} X$	0,976
2	$\hat{Y} = 1,15 + 0,0265^{**} X$	0,947
3	$\hat{Y} = 1,42 + 0,0194^{*} X$	0,775
4	$\hat{Y} = 1,36 + 0,0202^{*} X$	0,943

\*\* , \* , ° Significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Comparativamente ao vermicomposto natural, a partir da dose 50 t ha<sup>-1</sup>, o enriquecido com Cu provocou redução média de 53,8 % da MFPA, 48,3 % da MSPA, 49,1 % da MSR e 48,7 % da MST; o enriquecido com Ni reduziu em média 46,7 % da MFPA, 40,7 % da MSPA, 47,2 % MSR e 42,3 % MST, enquanto que as reduções

médias do enriquecido com Zn foram 42,1 % da MFPA, 48,5 % da MSPA, 64,5 % da MSR e 51,4 % da MST. Observou-se que o enriquecimento com Cu levou a maior redução na produção de MFPA, seguido do enriquecimento com Ni e do enriquecimento com Zn. Enquanto que a produção de MSPA, MSR e MST foi mais comprometida pela adição de vermicomposto enriquecido com Zn, seguido do enriquecido com Cu e do enriquecido com Ni.

Verifica-se, com base nas equações do Quadro 11, que a medida que aumentaram-se as doses ocorreu aumento linear da produção de MFPA, MSPA, MSR e MST das plantas, exceto para produção de MSR no tratamento com vermicomposto enriquecido com Zn, onde não foi observado efeito da dose.

#### **4.5. Concentrações de Cu, Ni e Zn na planta**

As concentrações de Cu na parte aérea e nas raízes das plantas, no tratamento com vermicomposto enriquecido com este elemento, foram, em geral, superiores às dos demais vermicompostos em todas as doses testadas. O mesmo comportamento foi observado para as concentrações de Ni e Zn nos tratamentos com os vermicompostos enriquecidos com os respectivos elementos (Quadro 12).

A aplicação do vermicomposto enriquecido com Cu provocou aumento médio de 2,4 vezes na concentração desse elemento na parte aérea e 28,6 vezes nas raízes, em relação ao vermicomposto natural. O vermicomposto enriquecido com Ni provocou aumento médio de 12,7 vezes na concentração desse elemento na parte aérea e 313 vezes nas raízes. Enquanto que o vermicomposto enriquecido com Zn provocou aumento de 17 vezes na concentração desse elemento na parte aérea e 34 vezes na concentração nas raízes (Quadro 12).

Quadro 12 – Concentrações de Cu, Ni e Zn na parte aérea e nas raízes de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	-----Parte aérea-----				-----Raízes-----			
	V1	V2	V3	V4	V1	V2	V3	V4
	-----Cu (mg kg <sup>-1</sup> )-----							
0	2,29				28,24			
25	2,88 b	6,51 a	2,60 b	3,61 b	7,58 ab	76,25 a	5,95 b	12,30 ab
50	2,77 c	5,46 a	3,16 bc	4,38 ab	7,36 b	124,11 a	4,67 b	6,75 b
65	3,16 c	8,63 a	3,03 c	4,51 b	6,63 b	236,02 a	5,68 b	6,11 b
80	2,89 b	8,03 a	3,73 b	2,98 b	4,73 b	244,56 a	8,16 b	10,89 b
	-----Ni (mg kg <sup>-1</sup> )-----							
0	0,53				21,11			
25	0,98 b	1,10 b	18,63 a	1,13 b	3,26 b	7,90 b	495,84 a	2,98 b
50	3,76 b	1,01 b	26,68 a	3,22 b	1,08 b	2,84 b	477,33 a	3,00 b
65	2,86 b	1,96 b	30,79 a	4,32 b	1,53 b	7,19 b	591,77 a	2,40 b
80	2,52 b	1,83 b	35,39 a	0,87b	2,06 b	2,45 b	561,71 a	4,19 b
	-----Zn (mg kg <sup>-1</sup> )-----							
0	33,55				180,04			
25	39,33 a	47,16 a	38,50 a	420,02 a	33,83 b	27,50 b	31,26 b	334,66 a
50	42,94 b	57,29 b	50,27 b	1068,7 a	30,74 b	24,11 b	26,33 b	863,66 a
65	59,32 b	63,11 b	42,56 b	1041,1 a	33,69 b	28,97 b	26,73 b	943,40 a
80	63,80 b	45,20 b	49,77 b	959,40 a	19,51 b	33,40 b	40,05 b	1355,7 a

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha, para cada variável, não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Observa-se no Quadro 13 que o aumento das doses do vermicomposto natural não influenciou as concentrações de Cu, Ni e Zn na parte aérea e nas raízes das plantas. Contrariamente, as concentrações dos metais na parte aérea e raízes, variaram em função das doses dos vermicompostos enriquecidos com o respectivo metal. As concentrações de Cu na parte aérea das plantas foram influenciadas pelas doses do vermicomposto enriquecido com Ni e do enriquecido com Zn, sendo que as concentrações máximas de Cu estimadas foram 3,5 mg kg<sup>-1</sup> (para 80 t ha<sup>-1</sup> de vermicomposto enriquecido com Ni) e 4,4 mg kg<sup>-1</sup> (para a dose de 46,5 t ha<sup>-1</sup> de vermicomposto enriquecido com Zn, que é a dose estimada para a máxima concentração de Zn na parte aérea).

Quadro 13 – Equações de regressão ajustadas para as concentrações (Y, em mg kg<sup>-1</sup>) de Cu, Ni e Zn na parte aérea e nas raízes de plantas de alface em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	Parte aérea		Raízes	
	Equações	r <sup>2</sup>	Equações	r <sup>2</sup>
	-----Cu-----			
1	$\hat{Y} = 2,8$		$\hat{Y} = 10,9$	
2	$\hat{Y} = 2,6 + 0,1253^{**} X - 0,000716^{**} X^2$	0,801	$\hat{Y} = 14,1 + 2,9027^{**} X$	0,928
3	$\hat{Y} = 2,2 + 0,0165^{**} X$	0,902	$\hat{Y} = 10,5$	
4	$\hat{Y} = 2,2 + 0,0967^{*} X - 0,00104^{**} X^2$	0,889	$\hat{Y} = 12,9$	
	-----Ni-----			
1	$\hat{Y} = 2,1$		$\hat{Y} = 5,8$	
2	$\hat{Y} = 1,3$		$\hat{Y} = 8,3$	
3	$\hat{Y} = 1,2 + 0,7168^{**} X - 0,00377^{**} X^2$	0,991	$\hat{Y} = 53,8 + 17,3756^{**} X - 0,14137^{**} X^2$	0,911
4	$\hat{Y} = 2,0$		$\hat{Y} = 10,9$	
	-----Zn-----			
1	$\hat{Y} = 47,79$		$\hat{Y} = 60,6$	
2	$\hat{Y} = 49,26$		$\hat{Y} = 58,8$	
3	$\hat{Y} = 42,93$		$\hat{Y} = 60,88$	
4	$\hat{Y} = -24,0 + 29,4827^{**} X - 0,2068^{*} X^2$	0,939	$\hat{Y} = 162,93 + 6,9758^{**} X + 0,09659^{o} X^2$	0,974

\*\* , \* , ° Significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Pelas equações ajustadas apresentadas no Quadro 13, tem-se que as doses estimadas dos vermicompostos enriquecidos com Cu, com Ni ou com Zn para a máxima concentração desses elementos na parte aérea foram 87,5 t ha<sup>-1</sup> para o Cu, 95,1 t ha<sup>-1</sup> para o Ni e 71,3 t ha<sup>-1</sup> para o Zn, e as respectivas concentrações máximas estimadas foram: 8,1 mg kg<sup>-1</sup> para Cu; 35,3 mg kg<sup>-1</sup> para Ni e 1074,8 mg kg<sup>-1</sup> para Zn. Nas raízes podem ser estimadas as seguintes concentrações de nutrientes: Cu 246,3 mg kg<sup>-1</sup> (para 80 t ha<sup>-1</sup> de vermicomposto enriquecido com cobre), Ni 587,7 mg kg<sup>-1</sup> (para a dose de 61,5 t ha<sup>-1</sup> de vermicomposto enriquecido com Ni, que é a dose estimada para a máxima concentração de Ni nas raízes) e Zn 1339,2 mg kg<sup>-1</sup> (para a dose de 80 t ha<sup>-1</sup>).

O nível crítico de deficiência de Cu em plantas está na faixa de 1 a 2 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca e o nível crítico de toxicidade nas folhas da maioria das espécies de plantas é de 15 a 30 mg kg<sup>-1</sup> (MARSCHNER, 1995). Para KABATA-PENDIAS, (1984) o nível crítico de toxicidade estabelece valores acima dos quais pode ser tóxico para as plantas e este nível para o Cu varia de 20 a 100 mg kg<sup>-1</sup>. SMITH (1992) considera que valores acima de 20 mg kg<sup>-1</sup> de Cu, na matéria seca de plantas são tóxicos. Segundo FURLANI et al. (1978), a concentração de Cu varia de 5,9 a 13,9 mg kg<sup>-1</sup> na matéria seca de alface em cultivares bem nutridos. Trabalho realizado por SANTOS (1995) com alface da variedade Regina 71 apresentou concentrações de Cu variando de 3,2, na testemunha, a 13,6 mg kg<sup>-1</sup> na matéria seca da parte aérea de plantas cultivadas com adição de diferentes doses de composto de lixo, sendo a maior dose 52,5 t ha<sup>-1</sup>.

Observa-se no Quadro 12 que as concentrações de Cu na parte aérea das plantas nos tratamentos que receberam vermicomposto natural e os enriquecidos com Ni e com Zn ficaram abaixo dos valores considerados normais para cultivares bem nutridos, de acordo com FURLANI et al. (1978). O tratamento que recebeu o vermicomposto enriquecido com Cu apresentou concentrações do metal na parte aérea das plantas abaixo do nível crítico de toxicidade. Porém, nas raízes, as concentrações do metal foram muito maiores que as do tratamento com vermicomposto natural, fato que pode ter sido o responsável pela redução da produção das plantas.

Em muitas plantas, a concentração de níquel nos órgãos vegetativos varia de 1 a 10 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca. Níveis críticos de toxicidade estão na faixa de 10 a 50 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca (MARSCHNER, 1995) e de 10 a 100 mg kg<sup>-1</sup> segundo KABATA-PENDIAS (1984). Para SMITH (1992), concentrações de Ni acima de 11 mg kg<sup>-1</sup> na matéria seca de plantas já são consideradas tóxicas.

As concentrações de Ni na parte aérea das plantas nos tratamentos que receberam vermicomposto natural e os enriquecidos com Cu e com Zn, estão na faixa das concentrações normais para plantas. Estas concentrações foram inferiores às relatadas por SILVA (2000) que, ao aplicar cinco tipos de vermicompostos com doses variando de 11,3 a 16,4 t ha<sup>-1</sup>, encontrou, em média, 4,16 mg kg<sup>-1</sup> do metal na parte aérea de plantas de alface. As concentrações de Ni na parte aérea das plantas no tratamento que recebeu vermicomposto enriquecido com esse metal, estão na faixa dos níveis críticos de toxicidade para plantas. As concentrações nas raízes foram muito superiores às do tratamento com vermicomposto natural.

O nível crítico de deficiência de Zn na parte aérea encontra-se entre 15 e 20 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca (MARSCHNER, 1995) e o nível crítico de toxicidade varia entre 200 e 500 mg kg<sup>-1</sup> de matéria seca, dependendo da espécie e idade da planta (MORTVEDT et al., 1991) Para KABATA-PENDIAS (1984), o nível crítico de toxicidade varia de 100 a 400 mg kg<sup>-1</sup>. Segundo FURLANI et al. (1978), cultivares de alface bem nutridos acumulam de 94 a 116 mg kg<sup>-1</sup> de Zn na matéria seca foliar. COSTA (1994) estimou que, em dose de aproximadamente 20 t ha<sup>-1</sup> de composto orgânico de lixo urbano, a alface pode acumular até 81,47 mg kg<sup>-1</sup> de Zn na matéria seca foliar.

As concentrações de Zn na parte aérea das plantas nos tratamentos que receberam vermicomposto natural e os enriquecidos com Cu e Ni ficaram acima do nível crítico de deficiência para as plantas, porém estão abaixo dos valores considerados normais para cultivares de alface bem nutridos, segundo FURLANI et al. (1978). As concentrações de Zn na parte aérea das plantas no tratamento com vermicomposto enriquecido com o metal ficaram acima dos níveis críticos de toxicidade e as concentrações nas raízes foram superiores às do tratamento com vermicomposto natural.

Quando são comparadas as concentrações dos metais na matéria fresca da parte aérea, calculadas a partir dos dados apresentados nos Quadros 10 e 12, com os limites de tolerância de Cu, Ni e Zn permitidos pela legislação brasileira em alimentos que são 30, 5 e 50 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO – ABIA, 1985, citada por NASCENTES, 1998), verificou-se que em todos os tratamentos as concentrações de Cu e Ni estão abaixo desses limites. No entanto, as concentrações de Zn, em todas as doses, no tratamento que recebeu vermicomposto enriquecido com esse metal ficaram acima do limite estabelecido (variando de 50 a 108 mg kg<sup>-1</sup> nas doses estudadas).

JORDÃO et al. (2002) cultivando plantas (*S. aterrimum* e *C. Cajan*) utilizando vermicomposto enriquecido com Cd, Cu, Cr, Ni e Zn verificaram efeito de toxicidade nas plantas apenas para Cd. Porém estes metais foram adicionados juntos no vermicomposto e as concentrações foram inferiores quando comparadas às utilizadas neste trabalho.

#### 4.6. Conteúdos de Cu, Ni e Zn na planta

No Quadro 14 encontram-se apresentados os valores médios dos conteúdos de Cu, Ni e Zn na matéria seca da parte aérea, de raízes e total nas plantas. Verifica-se que os conteúdos de Cu na parte aérea, em todos os tratamentos não diferem entre si nas doses 25 e 50 t ha<sup>-1</sup>. Os conteúdos de Cu nas raízes e os totais nas plantas, em todos os tratamentos, não diferem entre si na dose de 25 t ha<sup>-1</sup>, mas nas doses 50, 65 e 80 t ha<sup>-1</sup>, no tratamento com vermicomposto enriquecido com este elemento, os conteúdos foram, em geral, superiores aos dos demais vermicompostos.

Os conteúdos de Ni e Zn na parte aérea, nas raízes e os totais nas plantas, no tratamento com os vermicompostos enriquecidos com estes elementos, foram superiores aos dos demais vermicompostos, em todas as doses avaliadas. Exceção apenas para os conteúdos de Zn nas raízes e os totais na dose de 25 t ha<sup>-1</sup>, que não diferem estatisticamente.

O aumento das doses do vermicomposto natural não influenciou os conteúdos de Cu nas raízes e os de Ni e Zn na parte aérea e nas raízes das plantas. Contrariamente, os conteúdos dos metais na parte aérea e raízes variaram em função da dose dos vermicompostos enriquecidos com o respectivo metal (Quadro 15). Os conteúdos de Cu na parte aérea das plantas também variaram em função das doses do vermicomposto natural e dos enriquecidos com Ni ou com Zn, tendo efeito linear.

Como descrito no item 4.3 deste trabalho, nas diferentes doses aplicadas dos vermicompostos enriquecidos com Cu, ou Ni, ou Zn as concentrações totais nos respectivos tratamentos variaram de 46,5 a 148,8 mg kg<sup>-1</sup> para o Cu, de 50,9 a 162,8 mg kg<sup>-1</sup> para o Ni e de 60,5 a 193,6 mg kg<sup>-1</sup> para o Zn. As quantidades totais absorvidas pelas plantas, nos mesmos tratamentos, variaram de 29,6 a 153,8 µg para o Cu, de 146,3 a 516,8 µg para o Ni e de 489,0 a 2596,9 µg para o Zn, nas doses estudadas (Quadro 14). Isso resulta em taxas de recuperação dos metais pela planta variando de 0,05 a 0,10

% para o Cu, de 0,28 a 0,32 % para o Ni e de 0,72 a 2,01 % para o Zn. Ou seja, apesar de terem sido encontrados altos conteúdos de Cu, Ni e Zn nas plantas, quando aplicados os vermicompostos enriquecidos com os respectivos elementos, observou-se que apenas uma pequena fração do total do metal adicionado foi recuperado pela planta. Isto pode ser justificado pelo fato de ter sido feito apenas um cultivo de alface e este ocorrer em curto período de tempo devendo-se, então, fazer cultivos sucessivos para avaliar a recuperação dos metais adicionados.

Quadro 14 – Conteúdo de Cu, Ni e Zn na parte aérea, nas raízes e o total de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4) , em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	-----Parte aérea-----				-----Raízes-----				-----Total-----			
	V1	V2	V3	V4	V1	V2	V3	V4	V1	V2	V3	V4
	-----Cu (µg planta <sup>-1</sup> )-----											
0	2,71				2,53				5,24			
25	5,92 a	9,37 a	5,73 a	6,53 a	3,60 a	20,25 a	1,44 a	2,22 a	9,52 a	29,61 a	7,18 a	8,75 a
50	10,87 a	9,23 a	8,44 a	8,57 a	7,14 ab	45,81 a	2,21 b	1,94 b	18,01 ab	55,04 a	10,65 b	10,51 b
65	12,88 ab	20,52 a	6,14 b	12,39 ab	6,16 b	104,03 a	1,47 b	2,05 b	19,05 b	124,55 a	7,61 b	14,44 b
80	16,07 ab	22,68 a	12,64 ab	7,82 b	4,42 b	131,13 a	5,64 b	2,77 b	20,49 b	153,81 a	18,28 b	10,59 b
	-----Ni (µg planta <sup>-1</sup> )-----											
0	0,98				1,52				2,50			
25	2,67 b	1,53 b	40,01 a	4,52 b	1,32 b	2,03 b	106,33 a	0,72 b	3,99 b	3,55 b	146,34 a	5,24 b
50	17,83 b	1,73 c	69,84 a	7,12 bc	1,07 b	0,97 b	208,75 a	0,98 b	18,90 b	2,70 b	278,59 a	8,10 b
65	13,09 b	3,94 b	62,00 a	13,10 b	1,23 b	2,04 b	155,06 a	0,73 b	14,32 b	5,98 b	217,06 a	13,83 b
80	14,95 b	5,52 b	121,26 a	3,01 b	1,91 b	1,28 b	395,55 a	0,81 b	16,86 b	6,80 b	516,81 a	3,82 b
	-----Zn (µg planta <sup>-1</sup> )-----											
0	41,77				12,97				54,74			
25	81,90 b	68,37 b	83,66 b	423,54 a	18,85 a	8,66 a	6,69 a	65,51 a	100,75 a	77,03 a	90,35 a	489,05 a
50	178,69 b	104,04 d	126,58 c	1558,09 a	29,75 b	8,59 b	11,62 b	250,35 a	208,44 b	112,63 b	138,20 b	1808,44 a
65	254,77 b	152,12 c	85,49 d	2854,24 a	31,32 b	11,71 b	7,02 b	316,14 a	286,09 b	163,83 b	92,51 b	3170,38 a
80	355,25 b	140,05 d	169,47 c	2102,25 a	18,36 b	18,68 b	26,75 b	494,64 a	373,61 b	158,73 b	196,21 b	2596,89 a

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha, para cada variável, não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Quadro 15 – Equações de regressão ajustadas para os conteúdos (Y, em  $\mu\text{g planta}^{-1}$ ) de Cu, Ni e Zn na parte aérea e nas raízes de plantas de alface em função de doses (X, em  $\text{t ha}^{-1}$ ) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	-----Parte aérea-----		-----Raízes-----	
	Equações	r <sup>2</sup>	Equações	r <sup>2</sup>
	-----Cu-----			
1	$\hat{Y} = 2,3 + 0,1675^{**} X$	0,993	$\hat{Y} = 4,8$	
2	$\hat{Y} = 2,0 + 0,2470^{**} X$	0,876	$\hat{Y} = 2,8 + 0,0988^{**} X + 0,01949^{*} X^2$	0,976
3	$\hat{Y} = 2,7 + 0,0998^{**} X$	0,743	$\hat{Y} = 2,7$	
4	$\hat{Y} = 3,8 + 0,0859^{*} X$	0,614	$\hat{Y} = 2,3$	
	-----Ni-----			
1	$\hat{Y} = 9,9$		$\hat{Y} = 1,4$	
2	$\hat{Y} = 2,7$		$\hat{Y} = 1,6$	
3	$\hat{Y} = 1,7 + 1,2980^{**} X$	0,887	$\hat{Y} = 17,8 + 1,4487^{**} X + 0,033406^{*} X^2$	0,831
4	$\hat{Y} = 5,7$		$\hat{Y} = 1,0$	
	-----Zn-----			
1	$\hat{Y} = 182,5$		$\hat{Y} = 22,3$	
2	$\hat{Y} = 101,3$		$\hat{Y} = 12,1$	
3	$\hat{Y} = 101,4$		$\hat{Y} = 13,0$	
4	$\hat{Y} = - 64,4 + 33,19^{**} X$	0,826	$\hat{Y} = - 33,0 + 5,9294^{**} X$	0,941

\*\* , \* , Significativo a 1 e 5 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

#### 4.7. Partição do conteúdo de Cu, Ni e Zn entre parte aérea e raiz

Calculando-se a partição do conteúdo em termos de porcentagem entre parte aérea e raízes (Quadro 16) verificou-se que na análise do Cu, Ni e Zn, nos tratamentos com vermicomposto natural, em geral, houve maior acúmulo na parte aérea das plantas. Esta mesma tendência foi observada para os conteúdos de Cu nos tratamentos com vermicomposto enriquecido com Ni ou com Zn, e também para os conteúdos de Ni nos tratamentos com vermicomposto enriquecido com Cu ou com Zn, e para os conteúdos de Zn, em todos os tratamentos.

Quadro 16 – Partição do conteúdo de Cu, Ni e Zn na parte aérea (PA) e nas raízes (R), de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	-----Parte aérea-----				-----Raízes-----			
	V1	V2	V3	V4	V1	V2	V3	V4
	-----Partição de Cu (%)-----							
0	51,7				48,3			
25	63,1 a	32,0 b	76,9 a	68,8 a	36,9 b	68,0 a	23,1 b	31,2 b
50	61,7 b	17,0 c	79,5 a	80,9 a	38,3 b	83,0 a	20,5 c	19,1 c
65	69,6 a	17,7 b	80,4 a	83,7 a	30,4 b	82,3 a	19,6 b	16,3 b
80	78,3 a	16,2 b	70,3 a	73,3 a	21,7 b	83,8 a	29,7 b	26,7 b
	-----Partição de Ni (%)-----							
0	39,3				60,7			
25	49,1 a	51,8 a	24,8 a	43,6 a	50,9 a	48,2 a	75,2 a	56,4 a
50	86,3 a	64,6 ab	24,5 b	79,3 a	13,7 b	35,4 ab	75,5 a	20,7 b
65	77,9 a	68,8 ab	30,4 b	83,2 a	22,1 b	31,2 ab	69,6 a	16,8 b
80	74,0 a	75,5 a	23,5 b	58,1 ab	26,0 b	24,5 b	76,5 a	41,9 ab
	-----Partição de Zn (%)-----							
0	76,3				23,7			
25	81,4 a	89,2 a	89,0 a	88,2 a	18,6 a	10,8 a	11,0 a	11,8 a
50	84,2 a	91,4 a	91,6 a	85,1 a	15,8 a	8,6 a	8,4 a	14,9 a
65	88,9 a	92,8 a	92,4 a	88,0 a	11,1 a	7,2 a	7,6 a	12,0 a
80	95,1 a	84,0 a	85,5 a	83,7 a	4,9 a	16,0 a	14,5 a	16,3 a

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha, para cada variável, não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Para os conteúdos de Cu e Ni nos tratamentos com vermicompostos enriquecidos com estes metais, observou-se maior retenção nas raízes. Segundo MARSCHNER (1995) alta concentração de Cu disponível freqüentemente inibe o crescimento da raiz antes de afetar o crescimento das folhas. Isto não significa que as raízes são mais sensíveis à alta concentração do metal, mas sim, que elas têm sítios de acumulação preferencial desse metal.

Observou-se que o transporte de Cu e Ni para a parte aérea foi dependente das concentrações dos elementos no substrato, ocorrendo maior acúmulo nas raízes e menor translocação quando a concentração no substrato foi muito alta. Enquanto que para o Zn, mesmo com altas concentrações do elemento no substrato, a tendência de distribuição do metal não foi alterada, ele fica preferencialmente na parte aérea. PEREIRA (2001) trabalhando com a mesma variedade de alface, verificou que com a aplicação de doses crescentes de Zn, houve maior acúmulo do metal na parte aérea das plantas.

Os resultados mostraram que para avaliação de contaminação de solo por metais pesados deve-se analisar tanto a parte aérea como as raízes das plantas, pois alguns metais ficam preferencialmente retidos nas raízes e a análise apenas da parte aérea pode gerar um falso diagnóstico da capacidade de absorção de metais pelas plantas.

Segundo MORISHITA et al. (1983) algumas observações têm demonstrado a existência de forte relação entre o transporte específico de elementos em plantas e suas propriedades químicas. Os autores sugerem que a ordem de eletronegatividade do Cu, Ni, Co, Zn e Mn segue a ordem de toxicidade, bem como a ordem da razão de distribuição dos elementos nas raízes em plantas de arroz.

#### **4.8. Correlações entre as concentrações dos metais extraídas pelo DTPA e o que foi absorvido pelas plantas**

Foram obtidas correlações entre as concentrações dos metais extraídos pelo DTPA e as concentrações encontradas na parte aérea, raízes e os conteúdos totais nas plantas (Quadro 17).

Em todos os casos foram observados coeficientes de correlação variando de 0,835 a 0,950, entre o que foi extraído pelo DTPA e o que foi absorvido pelas plantas. Esse resultado sugere que o extrator DTPA tem alto potencial para mostrar a tendência

do comportamento das plantas em relação a presença de Cu, Ni e Zn no solo. Apenas com o uso do extrator pode-se ter idéia da capacidade de contaminação de plantas pela presença desses metais no solo.

NASCENTES (1998) determinou as seguintes correlações entre as concentrações de Cu, Ni, Zn em alface, cultivada com adição de composto de lixo urbano, e as concentrações dos metais extraídos do substrato pelo DTPA: 0,43; 0,78 e 0,73, para os respectivos metais, todos significativos a 1 % de probabilidade, pelo teste t.

Quadro 17 – Estimativa dos coeficientes de correlação entre as concentrações de metais extraídos pelo DTPA e as concentrações na parte aérea (PA), raízes (R) e conteúdos totais (T) nas plantas

Metais	Correlação
Cu-DTPA/Cu-PA	0,845**
Cu-DTPA/Cu-R	0,906**
Cu-DTPA/Cu-T	0,837**
Ni-DTPA/Ni-PA	0,950**
Ni-DTPA/Ni-R	0,858**
Ni-DTPA/Ni-T	0,881**
Zn-DTPA/Zn-PA	0,835**
Zn-DTPA/Zn-R	0,948**
Zn-DTPA/Zn-T	0,855**

\*\* Significativo a 1% de probabilidade, pelo teste t.

## 5. Conclusões

O vermicomposto apresentou-se como alternativa eficiente no tratamento de efluentes com altas concentrações de Cu, Ni e Zn. A retenção de Ni e Zn foi avaliada nos efluentes em pH 2,0 e em pH natural (7,4 e 6,9, respectivamente), observou-se que em pH natural houve maior retenção dos metais.

Além da alta capacidade de retenção dos metais o vermicomposto também proporcionou aumento do pH do efluente após percolar pela coluna de vermicomposto. Com isso, elimina-se a necessidade de mais uma etapa no tratamento, a de ajuste de pH para o descarte do efluente em cursos d'água, diante dos valores estabelecidos pela Legislação.

Através da extração com DTPA do Cu, Ni e Zn de amostras de solo que receberam aplicação dos vermicompostos enriquecidos com os respectivos elementos, pode-se concluir que, com o enriquecimento do vermicomposto, grande parte dos metais encontra-se na forma disponível. Houve boa correlação entre as concentrações de Cu, Ni e Zn obtidas pelo DTPA e as concentrações dos metais nas plantas.

Apesar do material apresentar altas concentrações de metais disponíveis, apenas uma fração do total foi recuperada pelas plantas.

Na menor dose (25 t ha<sup>-1</sup>), o enriquecimento do vermicomposto com os metais não influenciou na produção da alface, porém, a partir da dose 50 t ha<sup>-1</sup> houve comprometimento da produção.

As concentrações de Cu, Ni e Zn nas plantas dos tratamentos com os vermicompostos enriquecidos foram, em geral, superiores as das plantas do tratamento com vermicomposto natural. As concentrações de Cu na parte aérea da alface, no tratamento com vermicomposto enriquecido com este metal, ficaram abaixo dos valores considerados críticos para plantas, porém as concentrações nas raízes foram relativamente altas. As concentrações de Ni e Zn na parte aérea das plantas, nos tratamentos com vermicomposto enriquecido com os respectivos metais, ficaram acima dos níveis críticos para plantas.

As plantas cultivadas com os vermicompostos enriquecidos com Cu e Ni apresentaram maior partição do conteúdo desses metais nas raízes, enquanto que as plantas cultivadas com o vermicomposto enriquecido com Zn apresentaram maior partição do conteúdo do metal na parte aérea.

Os coeficientes de correlação entre as concentrações dos metais obtidos pelo DTPA e as acumuladas na planta variaram de 0,835 a 0,950.

A utilização dos vermicompostos enriquecidos pode ser recomendada, desde que estudos sejam conduzidos de modo a avaliar o crescimento de plantas, considerando a aplicação de vermicomposto com menor concentração dos metais e/ou misturados com vermicomposto natural.

## 6. Referências Bibliográficas

- ABREU, C.A.; ABREU, M.F.; HARADA, L.S.; ANDRADE, J.C. The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, v.28, n.1/2, p.1-11, 1997.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A. C. e GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Quim. Nova**, v.25 (6B), p.1145-1154, 2002.
- ALLOWAY, B.J. **Heavy Metals in Soils**. New York, John Wiley, 1990. 339p.
- ALLOWAY, B.J. **Introduction in Heavy Metals in Soils**. New York, Black Academic, 1993. 339p.
- ALVES, W. L.; PASSONI, A. A. Compost and Vermicompost of Urban Solid Waste in *Licania Tomentosa* (Benth) Seedlings Production to Arborization. **Pesq. Agrop. Brasileira**, v.32, p.1053-1058, 1997.
- AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; COSTA, L. M.; OLIVEIRA, C.; VELLOSO, A. C. X. Metais Pesados em Alguns Fertilizantes e Corretivos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, v.16, n.2, p.271-276, 1992.

- AQUINO, A. M., ALMEIDA, D. L., FREIRE, L. R., DE-POLLI, H. Reprodução de minhocas (oligochaeta) em esterco bovino e bagaço de cana-de-açúcar. **Pesq. Agrop. Brasileira**, Brasília, v.29, n.2, p.161-168, 1994.
- AQUINO, A. M.; ALMEIDA, D. L.; SILVA, V. F. **Comunicado Técnico 8** Rio de Janeiro, Centro Nacional de Pesquisa Biológica do Solo, 1992. 13p.
- ANTIYEH, R. M.; SUBLER, S.; EDWARDS, C. A.; METZGER. Growth of Tomato Plants in Horticultural Potting Media Amended with Vermicompost. **Pedobiologia**, v.43, p.724-728, 1999.
- BATAGLIA, O. C. Micronutrientes: Disponibilidade e interações. In: BORKERT, C. M.; LANTMANN, A. F. (ed.). REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 17, Londrina, 1988. **Anais**. p.121-130.
- BALDISSERA, I. T. **Utilização do esterco de suínos como fertilizante**. Chapecó: EMPASC, 1991, 15 p. (apostila).
- BITTELL, J. E.; MILLER, R. J. Lead, Cadmium and Calcium Selectivity Coefficients on a Montmorillonite, Illite and Kaolinite. **J. Environ. Qual.**, v.3, n3, p.250-253, 1974.
- BOON, D. Y.; SOLTANPOUR, P. N. Lead, Cadmium and Zinc Contamination of Aspen Garden Soils and Vegetation. **J. Environ. Qual.**, v.21, p.82-86, 1972.
- BRADY, N. C. **Natureza e propriedades dos solos**. 5ª ed. Rio de Janeiro, Freitas Bastos, 1989. 647p.
- BRAGA, J. M.; DEFILIPO, B. V. Determinação espectrofotométrica de fósforo em extrato de solo e material vegetal. **Rev. Ceres**, v.21, n.113, p.73-85, 1974.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Resolução nº 20, de 18 de junho de 1986. Estabelecer a classificação das águas doces, salobras e salinas do Território Nacional. CONAMA. **Resoluções CONAMA – 1984/86**. Brasília, DF: 1986. p.72-86.

BRASIL. Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Regulamenta a Lei 6.894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei 6.934, de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados a agricultura, e pelo Decreto-lei 1.899, de 1981, que institui taxas relativas às atividades do Ministério da Agricultura. Disponível em: <<http://www.senado.gov.br/legbras>>. Acesso em: 13 de dezembro 2001.

BUZZONI, H. A. **Galvanoplastia**. São Paulo, Ícones Editora, 1988. 119p.

CAMARGO, O. A. **Micronutrientes no solo**. In: BORKERT, C. M.; LANTMANN, A. F. (ed.). REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO, 17, Londrina, 1988. **Anais**. p.103-120.

COMISSÃO DE FERTILIDADE DO SOLO DO ESTADO DE MINAS GERAIS. Adubação orgânica. In: RIBEIRO, A. C. GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. H. V., eds. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes para Minas Gerais**. 5ª Aproximação CFSEMG. Viçosa, Minas Gerais, 1999. p.87.

COOKER, E. G.; MATTHEUS, P. J. Metals in Sewage Sludge and their Potential Effects in Agriculture. **Water Sci. Technol.**, v.15, p.209-225, 1983.

COSTA, C. A.; CASALI, V. W. D.; LOURES, E. G.; CECON, P. R.; JORDÃO, C. P. Teor de Metais Pesados em Alfaca (*Lactuca sativa* L.) Adubada com Composto Orgânico de Lixo Urbano. **Rev. Ceres**, v.41, n.238, p.629-640, 1994.

COSTA, E. D. **Adsorção e competição de alguns metais por ácidos húmicos extraídos de latossolo húmico da Região de Araponga, Minas Gerais**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 1991. 71p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1991.

DEFELIPO, B. V.; RIBEIRO, A. C. **Análise Química do Solo** (Metodologia). Viçosa: UFV, Imprensa. Universitária, 1997. 17p. (Boletim de Extensão, 29).

DUCHAUFOR, P. Dinâmica de la matéria orgânica. In: EDAFOLOGIA Edafogenesis y Classificación. Paris, Masson, 1984. p.28-68.

- ELLIS, B. G.; KNEZEK, B. D. Adsorption reactions of micronutrients in soils. In: DINAVER, R. C., ed **Micronutrients in agriculture**. Madison, 1977. 566p.
- EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Manual de métodos de análises de solo**. Rio de Janeiro, EMBRAPA, 1997. 205p.
- FAÇANHA, A. R., FAÇANHA, A. L. O., OLIVARES, F. L. et al. Bioatividade de ácidos húmicos: efeitos sobre o desenvolvimento radicular e sobre a bomba de prótons da membrana plasmática. **Pesq. Agropec. Bras.**, v.37, n.9, p.1301-1310, 2002.
- FARIAS, C. A. **Resíduos Orgânicos Alternativos nos Processos de Compostagem e Vermicompostagem**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2001. 119p. Tese (Doutorado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- FAVARON, R.; ALEIXO, L. M. Voltammetric Determination of Zn (II) in Zn-Fe Alloy Electroplating baths Using Square-Wave Voltammetry. **J. Braz. Chem. Soc.** v.12, n.2, p.173-179. 2001.
- FONTES, P. C. R. Alface. In: RIBEIRO, A. C. GUIMARÃES, P. T. G. e ALVAREZ, V. H. V., eds. **Recomendações para o uso de corretivos e fertilizantes para Minas Gerais**. 5ª Aproximação CFSEMG. Viçosa, Minas Gerais, 1999. p.177.
- FÖRSTNER, U.; WITTMANN, G. T. W. **Metal Pollution in the Aquatic Environment**. 2.ed. New York, Springer-Verlag, 1981. 486p.
- FREIRE, R.S.; PELEGRINI, R. KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Quim. Nova** v.23, n.4, p.504-511, 2000.
- FURLANI, A. M. C.; FURLANI, P. R.; BATAGLIA, O. C. Composição Mineral de Diversas Hortaliças. **Bragantia.**, v.37, n.5, p.33-44, 1978.
- GUIMARÃES, C. R. **Avaliação das Características Físico-Químicas de Ácidos Húmicos em Diferentes Etapas da Vermicompostagem, através de Técnicas Quimiométricas de Padrões**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2000. 163p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 2000.

- HAIME, J.; HUHTA, V. Capacity of various organic residues to support adequate earthworm biomass for vermicomposting. **Biology and Fertility of Soil**, Berlin, v.2, p.23-27, 1986.
- HUANG, C. L.; SCHULTE, E.E. Digestion of plant tissue for analysis by ICP emission spectroscopy. Commun. In: **Soil Sci. Plant Anal.**, v.16, n.9, p.943-958, 1985.
- HUE, N. V.; SILVA, J. A.; ARIFIN, R. Sewage Sludge-Soil Interactions by Plants as Measured by Plant and Soil Chemical Composition. **J. Environ. Qual.**, v.17, n.3, p.384-390, 1988.
- JARDIM, W. F. Metais pesados, um dano irreparável. **Rev. Bras. Tecnol.**, Brasília, v.14, n.2, p.41-45, 1983.
- JONES, L. H. P.; JARVIS, S. C. The fate of heavy metals. In: GREENLAND, D. J. , HAYERS, M. H. B., Eds. **The chemistry of soil process**. New York, John Wiley, 1981. p.593-620.
- JORDÃO, C. P.; PEREIRA, M. G.; EINLOFT, R.; SANTANA, M. B.; BELLATO, C. R.; MELLO, J. W. V. Removal of Cu, Cr, Ni, Zn and Cd from electroplating wastes and synthetic solutions by vermicompost of cattle manure. **J. Environ. Sci. Health**, v.A37, n.5, p.875-892, 2002.
- KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton, Press, 1984. 315p.
- KAMERGAM, N.; ALAGUMALAI, K.; DANIEL, T. Effect of Vermicompost on the Growth and Yield of Green Gram (*Phaseolus Aurus Roxb.*). **Tropical Agriculture**, v.76, p.143-146, 1999.
- KEENEYE, D. R.; SAHRAWAT, K. L. Nitrogen transformations in flooded rice soil. **Fertilizer Research, Hague**, v.9, p.15-38, 1986.
- KIEHL, J. C. Produção de composto orgânico e vermicomposto. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 22, n.212. 2001.p.40-52.

- KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba, Ed. Agronômica "CERES", 1985. cap.3, p.85.
- KIEHL, E. J. **Manual de Compostagem: Maturação e Qualidade do Composto**. Piracicaba. 1998. 172p.
- KUMADA, K. **Chemistry of soil organic matter**. Tóquio, Scientific Societies Press, 1987. 241p.
- LAMIM, S. S. M. **Caracterização de Vermicomposto de Esterco Bovino e Estudo de Adsorção Competitiva de Cádmio, Cobre, Chumbo e Zinco**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 1995. 121p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- LAMIM, S. S. M.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L. Caracterização Química e Física-Química de Vermicomposto de Esterco Bovino e Avaliação da Adsorção Competitiva por Cádmio e Chumbo. **Quim. Nova**, v.19, n.5, p.457-463, 1996.
- LAMIM, S. S. M.; JORDÃO, C. P.; BRUNE, W.; PEREIRA, J. L.; BELATO, C. R. Caracterização Química e Física de Vermicomposto e Avaliação de sua Capacidade em Adsorver Cobre e Zinco. **Quim. Nova**, v.21, n.3, p.278-283, 1998.
- LANDGRAF, M. D.; ALVES, M. R.; SILVA, S. C. REZENDE, M. O. O. Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 e 6 meses. **Quim. Nova**, v.22, n.4, 483-486, 1999.
- LINDSAY, W.L.; NORVELL, W.A. Development of a EDTA Soil Test for Zinc, Iron, Manganese, and Copper. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, v.42, p.421-428, 1978.
- LINDSAY, W. L. **Chemical Equilibria in Soils**. New York, John Wiley, 1979. 449p.
- MALAVOLTA, E. **Fertilizantes e seu Impacto Ambiental: Micronutrientes e Metais Pesados, Mitos, Mistificação e Fatos**. São Paulo, ProduQuímica, 1994. 153p.

- MANDAL, L. N.; HALDAR, M. Influence of Phosphorus and Zinc Application on the Availability of Zinc, Copper, Iron, Manganese and Phosphorus in Waterlogged soils. **Soil Sci.**, v.130, p.251-257, 1980.
- MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. New York, Academic Press, 1995. 889p.
- McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? **J. Environ Quality**. v.24, p.5-18, 1995.
- MENDONÇA, E.S. Oxidação da matéria orgânica e sua relação com diferentes formas de alumínio de latossolos. **Rev. Bras. Ci. Solo**, Campinas, v.19, p.25-30, 1995.
- MORISHITA, T.; YAMAGUCHI, A.; OHTA, Y. Sulphur accumulation by tomato and rice root in relation to transport of heavy metals. **Soil Sci. Plant Nutr.**, v.29, n.2, p.219-225, 1983.
- MORTVEDT, J. J.; COX, F. R.; SHUMAN, L. M.; WELCH R. M. **Micronutrients in Agriculture**. 2.ed. Madison, Soil Sci. Soc. America, 1991. 760p.
- NANNIPIERI, P.; GREGO, S.; DELL'AGNOLA, G.; NARDI, S. Proprietà biochimiche e fisiologiche della sostanza organica. In: NANNIPIERI, P., ed. **Ciclo della sostanza organica nel suolo: aspetti agronomici, chimici, ecologici, ecologici e selvicolturali**. Bologna, Patron, 1993.
- NASCENTES, C. C. **Efeitos do Composto de Lixo Urbano na Disponibilidade e Absorção de Metais Pesados em Alfaca**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 1998. 99p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica). Universidade Federal de Viçosa, 1998.
- PEREIRA, J. M. N. **Absorção e Distribuição de Cádmio e Zinco em plantas de Alfaca e Cenoura**. Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2001. 71p. Dissertação (Mestrado em Solos e Nutrição de Plantas). Universidade Federal de Viçosa, 2001.
- PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z. Vermicompost as a Natural Adsorbent Material: Characterization and Potentialities for Cadmium Adsorption. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.14, n.1, p.39-47, 2003.

- PETRONI, S. L. G.; PIRES, M. A. F.; MUNITA, C. S. Adsorção de zinco e cádmio em colunas de turfa. **Quim. Nova**, v.23, n.4. p.477-481, 2000.
- PEZZAROSSA, B.; MALORGIO, F.; LUBRANO, L.; TOGNONI, F.; PETRUZZELLI, G. Phosphate fertilizer as a source of heavy metals in protected cultivation. **Soil Science and Plant Analysis**, v.21, p.737-751, 1990.
- RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C. de; CANTARELLA, H. e QUAGGIO, J. A. **Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais**. Campinas, Instituto Agronômico. 2001. 285p.
- RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition fertilizers and soil amendments. **J. Environ. Qual.**, v.26, p.551-557, 1997.
- SANTOS, I. C. **Conteúdo de metais pesados, potássio e sódio e produção de cultivares de alface com composto orgânico de lixo urbano**. Viçosa, MG: UFRV, Impr. Univ., 1995. 89p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Viçosa, 1995.
- SCHAUER, P. S.; WRIGHT, W. R.; PELCHAT, J. Sludge-Borne Heavy Metal Availability and uptake by Vegetable Crops Under Field Conditions. **J. Environ. Qual.**, v.9, p.69-73, 1980.
- SCHERER, E. E.; CASTILHOS, E. G., JUCKSCH, I., NADAL, R. **Efeito da adubação com esterco de suínos, nitrogênio e fósforo em milho**. Florianópolis, EMPASC, 1984. 26p. (Boletim Técnico, 24).
- SCHULTEN, H. R.; SCHNITZER, M. Chemical model structures for soil organic matter and soils. **Soil Science**, v.162, n.2. p.115-130, 1997.
- SCHWERTMANN, U. e TAYLOR, R. M. Iron oxides. In: DIXON, J. B. WEED, S. B., ed. **Minerals in soil environments**. 2ªed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1989. p.379-438.
- SENESI, N.; HERVAS, L.; MAZUELOS, C.; JIMENEZ, S. Chemical and Physico-Chemical Characterization of Vermicomposts and their Humic Acids Fractions. **Sci. Total Environ.**, v.81/82, p 543-550, 1989.

- SILVA, C. D. da; COSTA, L. M. da; MATOS, A. T. de; CECON, P. R.; SILVA, D. D. Vermicompostagem de lodo de esgoto urbano e bagaço de cana-de-açúcar. **Rev. Bras. Eng. Agric. Amb.**, v.6, n.3, p.487-491, 2002.
- SILVA, C. D. **Caracterização e utilização agrícola de vermicomposto produzido por *Eisenia fetida* (Oligoqueta, Lumbricidae), a partir de lodo de esgoto urbano e bagaço de cana-de-açúcar.** Viçosa, MG: UFV, Impr. Univ., 2000. 134p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia). Universidade Federal de Viçosa, 2000.
- SILVEIRA, M. L. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C.; CAMARGO, O. A. Energia livre da reação de adsorção de cobre em latossolos ácricos. **Sci. agric.** v.56 n.4. Piracicaba 1999. Suplemento.
- SILVERSTEIN, R. N.; BASSER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.** 5ª ed. São Paulo, Editora Guanabara, 1994. 387p.
- SMITH, S. R. Sewage sludge and refuse composts as peat alternatives for conditioning improverished soils: Effects on the growth response and mineral status of *Petunia grandiflora*. **J. Hort. Sci.** v.67, n.5, p.703-716, 1992.
- SPOSITO, G. **The chemistry of soils.** Oxford, University Press, 1989. 277p.
- STANLEY, E. M. **Environmental Chemistry.** 6ª ed. London, Lewis Publishers, 1994. 810p.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry.** New York, John Wiley, 1982a. 443 p.
- STEVENSON, F. J. **Humus chemistry: genesis, composition, reactions.** 2ª ed. New York, John Wiley, 1994. 496p.
- STEVENSON, F. J. **Organic forms of soil nitrogen.** Nitrogen in agricultural soils. Madison, American Society of Agronomy, 1982b. 439p.
- STEVENSON, F. J.; FITCH, A. Chemistry of complexation of metal ions with soil solution organics. In: HUANG, P. M.; SCHNITZER, M.; ADAMS, Jr. R. S.;

- SPOSITO, G. e WHITE, J.L., ed. **Interactions of soil minerals with natural organics and microbes**. 1.ed. Madison, Soil Sci. Soc. Am., 1986. p.29-58.
- TAM, K. H. **Environmental Soil Science**. New York, Marcel Dekker, 1994. 304p.
- TAVARES, T. M.; CARVALHO, F. M. Avaliação de exposição de populações humanas a metais pesados no ambiente: exemplos do Recôncavo Baiano. **Quim. Nova**, v.15, p.147-154, 1992.
- VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. Influence of humic substances on growth and physiological process. In: VAUGHAN, D.; MALCOLM, R. E. ed. **Soil organic matter and biological activity**. Dordrecht, Kluwer Academic, 1985. p.37-75.
- VIEIRA, M.I. **Criação de minhocas: comercialização, reprodução, produção, instalações e bons lucros**. São Paulo, Prata, 1995. 86p.
- WHITTIG, L. D.; ALLARDICE, W. R. X-ray diffraction techniques. In: Methods of soil analysis. Part I-physical and mineralogical methods. American Society of Agronomy, 1986. p.331-359.

## Apêndice

Quadro 1A – Resumo da Análise de Variância

Variável	-----Fatorial-----					CV (%)
	Verm (3)	Dose (3)	VermxDose(9)	Solo vs Fatorial(1)	QMResíduo(51)	
<b>Quadrados Médios</b>						
<b>Matéria Seca<sup>1/</sup></b>						
Parte Aérea	11,900**	8,574**	1,204 <sup>ns</sup>	8,910*	1,30	43,8
Raiz	0,796**	0,256*	0,071 <sup>ns</sup>	0,496**	0,07	52,3
Total	18,723**	11,673**	1,606 <sup>ns</sup>	13,614**	1,85	44,0
<b>Concentrações<sup>2/</sup> na Parte Aérea</b>						
Cu	61,956**	3,101**	2,740**	14,863**	0,52	17,4
Ni	2654,353**	75,503**	48,058**	242,818**	12,74	44,1
Zn	2705387**	103183,1 <sup>ns</sup>	90036,556 <sup>ns</sup>	185504,70 <sup>ns</sup>	60243,51	101,2
Fe	55012,43 <sup>ns</sup>	34172,833 <sup>ns</sup>	34871,167 <sup>ns</sup>	29236,80 <sup>ns</sup>	17878,84	42,4
Mn	114739,467**	19376,903 <sup>ns</sup>	38770,60*	303508,49**	17837,12	44,6
P	0,130**	0,046*	0,0367**	0,470**	0,01	17,6
K	805,077*	451,990 <sup>ns</sup>	319,894 <sup>ns</sup>	75,750 <sup>ns</sup>	257,06	79,3
Ca	220,895**	48,664 <sup>ns</sup>	72,297 <sup>ns</sup>	62,908 <sup>ns</sup>	35,39	38,8
Mg	116,048**	68,520**	75,235**	19,301 <sup>ns</sup>	12,54	48,9
Na	0,040**	0,030*	0,050**	0,0304 <sup>ns</sup>	0,01	21,0
<b>Concentrações<sup>2/</sup> na Raiz</b>						
Cu	106302,77**	6740,503*	7020,516**	1468,540 <sup>ns</sup>	1614,77	85,8
Ni	1116242,33**	2958,368 <sup>ns</sup>	2916,514 <sup>ns</sup>	49240,266 <sup>ns</sup>	15384,74	96,3
Zn	2851100,00**	174241,733**	176671,889**	14047,800 <sup>ns</sup>	20163,59	59,8
<b>Conteúdos<sup>3/</sup> na Parte Aérea</b>						
Cu	172,477**	204,012**	46,257 <sup>ns</sup>	257,631**	23,40	46,0
Ni	17566,327**	1541,287**	1152,362**	1974,138*	349,29	82,9
Zn	30237280,00**	1356267,0**	964925,556**	4985859,9**	267166,70	100,1
Fe	4126716,67**	1007632,667*	810740,111**	669261,0 <sup>ns</sup>	283690,10	61,5
Mn	105091,933 <sup>ns</sup>	119543,667*	266987,222 <sup>ns</sup>	2277725,2**	182622,50	55,5
P	7,196**	5,237**	1,430 <sup>ns</sup>	8,172**	0,71	47,1
K	25470,12**	8131,153 <sup>ns</sup>	3234,608 <sup>ns</sup>	2766,31 <sup>ns</sup>	3513,28	112,3
Ca	283,449 <sup>ns</sup>	1076,467 <sup>ns</sup>	896,050 <sup>ns</sup>	2196,740 <sup>ns</sup>	667,84	69,9
Mg	2346,55**	618,773**	791,553**	217,443 <sup>ns</sup>	139,17	63,0
Na	5,948**	2,626**	1,335**	3,120**	0,34	49,2
<b>Conteúdos<sup>3/</sup> na Raiz</b>						
Cu	20697,84**	2794,324**	2563,277*	1339,609 <sup>ns</sup>	515,45	111,9
Ni	18516,967**	16010,403**	16010,922*	510786,89**	2631,84	98,9
Zn	281769,3**	35799,567*	30168,689 <sup>ns</sup>	18350,2 <sup>ns</sup>	12469,16	141,9
<b>Conteúdos<sup>3/</sup> na Matéria Seca Total</b>						
Cu	24349,577**	4506,37**	3076,274*	2772,19*	645,27	82,5
Ni	316111,1**	26993,723**	25549,489*	21990,130*	4588,49	91,0
Zn	13730790,0**	1747557,667*	1238596,7 <sup>ns</sup>	1241247,0 <sup>ns</sup>	328706,00	99,3
<b>Concentrações<sup>4/</sup> no Solo pelo DTPA</b>						
Cu	6310,053**	325,325**	322,504**	368,198**	4,82	23,1
Ni	7041,463**	391,517**	384,148**	421,380**	5,68	23,9
Zn	19269,363**	1127,075**	1049,452**	1221,014**	22,03	27,0
<b>Partição do conteúdo na Parte Aérea<sup>5/</sup></b>						
Cu	11561,190	38,333	230,795	498,1	70,11	14,0
Ni	7147,070	1740,370	369,665	4110,8	548,66	42,4
Zn	40,792	43,645	71,841	909,7	60,90	8,9

<sup>1/</sup> g planta<sup>-1</sup>; <sup>2/</sup> mg kg<sup>-1</sup>: Cu, Ni, Zn, Fe, Mn; mg g<sup>-1</sup>: P, K, Ca, Mg, Na; <sup>3/</sup> mg planta<sup>-1</sup>; <sup>4/</sup> mg kg<sup>-1</sup>; <sup>5/</sup> %

Quadro 2A – Concentrações de Fe e Mn, Mg, Ca, Na, P e K na parte aérea de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses dos vermicompostos

Dose (t ha <sup>-1</sup> )	V1	V2	V3	V4
-----Fe (mg kg <sup>-1</sup> )-----				
0	398,29			
25	289,40 a	189,35 a	275,05 a	357,07 a
50	276,23 a	208,03 a	301,39 a	336,83 a
65	477,47 a	467,04 ab	243,28 b	320,07 ab
80	492,62 a	292,91 ab	159,41 b	278,04 ab
-----Mn (mg kg <sup>-1</sup> )-----				
0	32,09			
25	207,83 a	343,27 a	337,79 a	220,30 a
50	164,39 b	405,40 a	300,07 ab	314,31 ab
65	244,83 a	445,86 a	278,18 a	403,25 a
80	236,54 b	346,98 b	202,58 b	604,79 a
-----Mg (mg g <sup>-1</sup> )-----				
0	9,37			
25	6,68 ab	1,80 b	12,54 a	10,40 a
50	6,78 bc	3,59 c	12,03 ab	14,51 a
65	10,50 a	1,11 b	4,35 b	2,31 b
80	10,58 a	7,34 a	0,83 b	9,35 a
-----Ca (mg g <sup>-1</sup> )-----				
0	11,48			
25	13,67 a	13,98 a	20,06 a	13,41 a
50	6,36 b	17,26 a	19,39 a	23,99 a
65	9,95 b	17,80 ab	15,22 ab	25,11 a
80	10,97 a	15,33 a	14,10 a	12,45 a
-----Na (mg g <sup>-1</sup> )-----				
0	0,35			
25	0,39 a	0,38 a	0,38 a	0,48 a
50	0,41 a	0,39 a	0,39 a	0,51 a
65	0,63 a	0,44 b	0,40 b	0,55 ab
80	0,61 a	0,43 b	0,44 b	0,19 c
-----P (mg g <sup>-1</sup> )-----				
0	0,31			
25	0,65 ab	0,75 a	0,54 bc	0,44 c
50	0,65 a	0,73 a	0,70 a	0,60 a
65	0,73 a	0,74 a	0,71 a	0,72 a
80	0,78 a	0,74 a	0,80 a	0,38 b
-----K (mg g <sup>-1</sup> )-----				
0	24,44			
25	19,98 a	27,64 a	14,72 a	32,10 a
50	35,51 a	19,64 ab	12,99 b	16,05 ab
65	24,78 a	13,45 a	11,84 a	12,33 a
80	25,00 a	17,40 a	15,91 a	40,33 a

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade pelo, teste de Tukey.

Quadro 3A – Equações de regressão ajustadas para as concentrações de Fe e Mn (Y, em mg kg<sup>-1</sup>), Mg, Ca e Na (Y, em mg g<sup>-1</sup>) na parte aérea de plantas de alfaca, em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	Equações	r <sup>2</sup>
-----Fe-----		
1	$\hat{Y} = 392,6 - 6,5084 X + 0,1020^* X^2$	0,779
2	$\hat{Y} = 406,4 - 24,7989 X + 0,7154^{\circ} X^2 - 0,005238^{**} X^3$	0,679
3	$\hat{Y} = 384,7 - 2,4813^* X$	0,827
4	$\hat{Y} = 338,1$	
-----Mn-----		
1	$\hat{Y} = 76,8 + 2,2808^* X$	0,700
2	$\hat{Y} = 37,8 + 14,8163^{**} X - 0,1364^{**} X^2$	0,982
3	$\hat{Y} = 51,8 + 12,7017 X - 0,138373^{**} X^2$	0,903
4	$\hat{Y} = 28,1 + 6,5182^{**} X$	0,957
-----Mg-----		
1	$\hat{Y} = 8,8$	
2	$\hat{Y} = 9,3 - 0,3747 X + 0,004242^{**} X^2$	0,749
3	$\hat{Y} = 9,4 + 0,2521^{**} X - 0,004603^{**} X^2$	0,933
4	$\hat{Y} = 9,2$	
-----Ca-----		
1	$\hat{Y} = 10,5$	
2	$\hat{Y} = 15,2$	
3	$\hat{Y} = 12,1 + 0,3744 X - 0,004551^* X^2$	0,852
4	$\hat{Y} = 11,5 - 0,4861^{\circ} X - 0,0294^{**} X^2 - 0,000289^{**} X^3$	0,997
-----Na-----		
1	$\hat{Y} = 0,3 + 0,003679^{**} X$	0,792
2	$\hat{Y} = 0,4$	
3	$\hat{Y} = 0,4$	
4	$\hat{Y} = 0,4 - 0,00089 X + 0,0003^{**} X^2 - 0,0000039^* X^3$	0,915

\*\* , \* , ° Significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Quadro 4A – Equações de regressão ajustadas para as concentrações de P e K (Y, em mg g<sup>-1</sup>) na parte aérea de plantas de alface, em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4) e os respectivos coeficientes de determinação

Vermicomposto	Equações	r <sup>2</sup>
-----P-----		
1	$\hat{Y} = 0,3 + 0,01121^{**} X - 0,000076^{\circ} X^2$	0,919
2	$\hat{Y} = 0,3 + 0,016115^{**} X - 0,000146^{**} X^2$	0,893
3	$\hat{Y} = 0,4 + 0,005901^{**} X$	0,954
4	$\hat{Y} = 0,3 - 0,005924^{**} X + 0,00054^{**} X^2 - 0,0000056^{**} X^3$	0,919
-----K-----		
1	$\hat{Y} = 25,9$	
2	$\hat{Y} = 18,4$	
3	$\hat{Y} = 14,0$	
4	$\hat{Y} = 24,3 + 1,71113 X - 0,07066 X^2 + 0,000646^{*} X^3$	0,981

\*\* , \* , ° Significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Quadro 5A – Conteúdos de Fe e Mn, Mg, Ca, Na, P e K na parte aérea, de plantas de alface cultivadas em amostras de solo as quais foram adicionados vermicomposto natural (V1), vermicomposto enriquecido com Cu (V2), com Ni (V3), ou com Zn (V4), em diferentes doses (em t ha<sup>-1</sup>) dos vermicompostos

Dose	V1	V2	V3	V4
-----Fe (µg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	468,84			
25	618,59 b	266,15 d	660,81 a	345,92 c
50	1179,08 a	374,20 d	775,62 b	617,26 c
65	2016,95 a	985,78 b	486,26 d	869,37 c
80	2790,31 a	854,99 b	542,55 c	863,71 b
-----Mn (µg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	37,61			
25	402,72 c	490,43 b	759,15 a	277,00 d
50	732,30 b	732,57 b	801,48 a	677,39 c
65	1006,64 c	1073,95 b	562,80 d	1198,58 a
80	1304,72 b	948,20 c	689,08 d	1390,00 a
-----Mg (mg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	11,57			
25	13,30 b	2,33 b	27,70 a	11,36 b
50	28,80 a	8,16 b	32,10 a	23,25 a
65	43,94 a	2,70 b	9,39 b	2,71 b
80	58,39 a	19,57 b	2,80 c	22,62 b
-----Ca (mg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	14,21			
25	26,77 b	20,07 b	45,30 a	17,90 b
50	20,95 c	31,57 bc	49,60 a	44,28 ab
65	35,53 bc	45,23 b	30,60 c	70,14 a
80	56,74 a	41,57 bc	46,45 ab	31,22 c
-----Na (mg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	0,40			
25	0,82 a	0,56 a	0,80 a	0,70 a
50	1,66 a	0,71 a	1,04 a	0,95 a
65	2,67 a	1,07 a	0,80 a	1,45 a
80	3,40 a	1,23 a	1,48 a	0,32 a
-----P (mg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	0,41			
25	1,37 a	1,10 a	1,19 a	1,07 a
50	2,58 a	1,32 a	1,84 a	1,20 a
65	3,08 a	1,75 a	1,42 a	1,99 a
80	4,35 a	2,10 a	2,72 a	1,01 a
-----K (mg planta <sup>-1</sup> )-----				
0	27,27			
25	44,32 a	40,34 a	16,40 b	51,42 a
50	136,91 a	34,33 b	34,27 b	18,18 bc
65	119,79 a	32,2 b	22,87 b	20,16 b
80	148,41 a	44,81 c	52,78 c	104,02 b

As médias seguidas de pelo menos uma mesma letra na linha não diferem entre si ao nível de 5 % de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Quadro 6A – Equações de regressão para os conteúdos de Fe e Mn (Y, em  $\mu\text{g planta}^{-1}$ ), Mg, Ca, Na, P, e K (Y, em  $\text{mg planta}^{-1}$ ) na parte aérea de plantas de alface, em função de doses (X, em  $\text{t ha}^{-1}$ ) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4)

Vermicomposto	Equações	$r^2$
-----Fe-----		
1	$\hat{Y} = 475,4 - 6,835^{**} X + 0,4509^{**} X^2$	0,996
2	$\hat{Y} = 590,0$	
3	$\hat{Y} = 586,8$	
4	$\hat{Y} = 633,0$	
-----Mn-----		
1	$\hat{Y} = 13,6 + 15,5275^{**} X$	0,993
2	$\hat{Y} = 114,8 + 12,312^{**} X$	0,913
3	$\hat{Y} = 95,8 + 27,826^{\circ} X - 0,2728^{\circ} X^2$	0,816
4	$\hat{Y} = - 66,1 + 17,778^{**} X$	0,959
-----Mg-----		
1	$\hat{Y} = 11,0 - 0,06494^{**} X + 0,008379^{*} X^2$	0,996
2	$\hat{Y} = 11,9 - 0,5727 X + 0,007872^{\circ} X^2$	0,597
3	$\hat{Y} = 11,7 + 1,040 X - 0,01483^{**} X^2$	0,856
4	$\hat{Y} = 14,3$	
-----Ca-----		
1	$\hat{Y} = 11,6 + 0,43744^{**} X$	0,719
2	$\hat{Y} = 12,9 + 0,40027^{\circ} X$	0,912
3	$\hat{Y} = 37,2$	
4	$\hat{Y} = 15,0 - 1,991^{*} X + 0,10097 X^2 - 0,000914^{*} X^3$	0,907
-----Na-----		
1	$\hat{Y} = 0,4 + 0,00834^{**} X + 0,0003763^{**} X^2$	0,995
2	$\hat{Y} = 0,3 + 0,010526^{*} X$	0,927
3	$\hat{Y} = 0,4 + 0,010650^{*} X$	0,743
4	$\hat{Y} = 0,4 - 0,0239 X + 0,00164^{*} X^2 - 0,0000168^{**} X^3$	0,797

\*\* , \* , ° Significativo a 1, 5 e 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.

Quadro 7A – Equações de regressão para os conteúdos de P, e K (Y, em mg planta<sup>-1</sup>) na parte aérea de plantas de alface, em função de doses (X, em t ha<sup>-1</sup>) de vermicomposto natural (1), vermicomposto enriquecido com Cu (2), com Ni (3), ou com Zn (4)

Vermicomposto	Equações	r <sup>2</sup>
-----P-----		
1	$\hat{Y} = 0,3 + 0,04733^{**} X$	0,980
2	$\hat{Y} = 0,4 + 0,02006^{**} X$	0,975
3	$\hat{Y} = 0,4 + 0,02414^{**} X$	0,818
4	$\hat{Y} = 0,6 + 0,011605^{\circ} X$	0,424
-----K-----		
1	$\hat{Y} = 23,6 + 1,6308^{**} X$	0,875
2	$\hat{Y} = 31,0$	
3	$\hat{Y} = 25,3$	
4	$\hat{Y} = 26,9 + 4,4854 X - 0,1796 X^2 + 0,001692^{\circ} X^3$	0,992

\*\* , ° Significativo a 1, e a 10 % de probabilidade, respectivamente, pelo teste t.