

II-111 - DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE MÁXIMA DE ADSORÇÃO DE COBRE (II) EM CASCA DE OVO E REUSO NA PRODUÇÃO DE ALFACE AMERICANA (LACTUCA SATIVA L.)

José Antonio Rodrigues de Souza⁽¹⁾

Engenheiro Agrícola, mestre e doutor Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Professor do Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí

Débora Astoni Moreira⁽²⁾

Bacharel e Licenciada em Química, mestre em Agroquímica e doutora em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Professora do Instituto Federal Goiano - Campus Urutaí.

Éllen Lemes Silva⁽³⁾

Engenheira Agrícola e mestranda em Conservação dos Recursos Naturais do Cerrado no Instituto Federal Goiano - Campus Urutaí

Walisson Marques Oliveira⁽⁴⁾

Graduando em Engenharia Agrícola Instituto Federal Goiano - Campus Urutaí

Endereço⁽¹⁾: Rua Rui Barbosa, Qd 30, lote 3A, Pires do Rio -GO, CEP 75200-000 - Brasil - Tel: (64) 3465-1900 - e-mail: jose.antonio@ifgoiano.edu.br

RESUMO

Neste trabalho objetou-se, estudar o tratamento de águas residuárias ricas em cobre por meio de bioadsorção, bem como o posterior reuso deste bioadsorvente na produção de alface. Para isso, avaliou-se a capacidade de remoção do cobre (II) pela casca de ovo moída por meio da isoterma de adsorção de Langmuir. Posteriormente, para estudar os efeitos do reuso deste adsorvente, diferentes doses foram adicionadas a vasos cultivados com alface, avaliando-se os efeitos no solo e na planta. Os resultados permitiram concluir que a casca de ovo moída apresentou elevada capacidade de remoção do cobre ($25,4291 \text{ mg g}^{-1}$), não havendo contaminação do solo e as plantas de alface apresentaram-se aptas para o consumo. Assim, a bioadsorção e o posterior reuso do adsorvente na produção de alface mostrou-se uma técnica ambientalmente adequada e de baixo custo.

PALAVRAS-CHAVE: Reuso, bioadsorvente, metal pesado.

INTRODUÇÃO

Muitos países confrontam-se com sérios problemas de poluição do ar, da água e do solo, sendo a explosão do crescimento demográfico e, conseqüentemente, o aumento da atividade industrial os dois principais responsáveis por esse quadro.

Atualmente as indústrias químicas, a mineração e as lavouras lançam grandes quantidades de metais pesados no meio ambiente, constituindo, portanto, as principais fontes de poluição por metais pesados (FREIRE et al., 2000). Dentre os vários contaminantes do meio ambiente, os metais pesados necessitam de atenção especial, pois além de ser bioacumuladores, não são degradáveis e, ainda que exerçam papéis essenciais em diversos processos metabólicos dos organismos, quando em excesso, podem se tornar potencialmente citotóxicos, carcinogênicos e mutagênicos (SILVA, 2013; NASCIMENTO, 2015; BARROS et al., 2017).

A poluição do solo via metais pesados, pode causar danos deletérios à saúde dos seres humanos e animais, bem como, resultar em atenuação da atividade microbiana, fertilidade e da biodiversidade (MELO et al., 2011). Visto que, a disponibilidade de cobre é influenciada pela textura, teor de matéria orgânica, balanço de nutrientes, pH e reações de oxirredução (SANTOS, 2015), a interação com componentes minerais e orgânicos o tornam pouco móvel no solo (HIRAK, 2016).

Diversos métodos de remoção de metais pesados presentes em águas residuárias têm sido estudados, tais como a precipitação, troca iônica, oxidação/redução, eletrodeposição, filtração por membrana/osmose e adsorção.

Cada um desses processos mencionados apresenta vantagens e desvantagens, sendo o método de adsorção, um dos mais eficientes na remoção de metais pesados (PINTO et al., 2013).

Todavia, os adsorventes mais utilizados na remoção de compostos orgânicos e íons metálicos são de alto custo e/ou de natureza impactante, o que tem impulsionado o desenvolvimento de pesquisas que busquem a utilização de adsorventes provenientes de materiais biológicos (LUCENA et al, 2012), uma vez que apresentam vantagens, o baixo custo do material adsorvente e reciclagem de um resíduo natural (LEZCANO et al., 2011), além de economias sobre os métodos convencionais e a fácil regeneração do bioadsorvente, ainda é possível a reutilização em ciclos de sorção múltipla (NASCIMENTO et al., 2015).

No tratamento de águas residuárias onde utiliza-se o processo de adsorção, ocorre migração dos problemas ambientais, os contaminantes são transferidos das águas residuária para o adsorvente. Considerando-se a elevada toxicidade do cobre e, diante da necessidade de buscar sistemas de tratamento de baixo custo e alta eficiência na sua remoção dos efluentes, bem como possibilitar uma destinação final ambientalmente adequada para os adsorventes, com este trabalho, objetou-se, determinação a capacidade máxima de adsorção de cobre (II) por casca de ovo e posterior reuso do bioadsorvente na produção de alface americana (*Lactuca sativa* L.).

METODOLOGIA

O estudo foi conduzido no Instituto Federal Goiano – Campus Urutaí (IF Goiano), em Urutaí-GO, localizado a 17°29'6"S, 48°12'27"O e altitude de 712 m, compreendendo uma etapa para determinar a capacidade de remoção (adsorção) do cobre presente em águas residuárias por bioadsorvente natural e, outra para estudar o efeito da reutilização deste bioadsorvente na produção da alface.

Utilizou-se como bioadsorvente natural, cascas de ovos de galinhas poedeiras da raça Plymouth Rock Branca, coletadas em unidades incubadoras na região de Pires do Rio –GO, (17°18'2"S, 48°17'1"O), as quais foram conduzidas ao Laboratório de Pesquisa e Análises Químicas do IF Goiano, sendo, posteriormente, secas ao ar, trituradas e passadas em peneiras de 0,074 mm.

Na condução dos ensaios de adsorção, as amostras de 0,5 g das cascas de ovos moídas foram transferidas para erlenmeyers com capacidade volumétrica de 125 mL, onde foram adicionadas 20,0 mL de solução de cobre (II) com concentrações variando entre 50 a 1000 mg L⁻¹ em um pH igual 6,3 ± 0,2. Posteriormente, estas misturas foram agitadas por 24 horas, centrifugadas a 1258 g (FRC) por 15 minutos e filtradas à vácuo, obtendo-se a solução de equilíbrio. Todas as amostras foram preparadas em triplicatas, sendo os ensaios realizados em três períodos distintos, (dezembro de 2017, janeiro e março de 2018, respectivamente).

O íon metálico foi obtido por meio de espectrofotometria de absorção atômica em chamas, sendo a quantidade adsorvida determinada pela diferença entre a concentração do íon nas soluções de equilíbrio e inicial, à uma temperatura de 25°C. Para determinação da capacidade máxima de adsorção utilizou-se a equação de Langmuir (Equação 1) (CIOLA, 1981).

$$\theta = \frac{\theta_m * K * C_{eq}}{(1 + K * C_{eq})} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

θ = quantidade adsorvida (mg g⁻¹);

θ_m = capacidade máxima de adsorção (mg g⁻¹);

K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg⁻¹);

C_{eq} = concentração do íon na solução (mg L⁻¹).

Com o intuito de evitar contaminação ambiental pela disposição inadequada do bioadsorvente após filtrações e ciclos de regeneração, bem como promover sua reutilização de forma ambientalmente sustentável, mudas de alface americana (*Lactuca sativa* L.) foram transplantadas em vasos plásticos com capacidade volumétrica de 0,001 m³ e cultivadas com uma mistura de Latossolo Vermelho Amarelo e esterco bovino humificado na proporção de 1:1, na qual foram adicionados bioadsorvente após utilização no processo de filtração.

A dose do bioissorvente foi calculada a partir da relação entre capacidade máxima de adsorção de cobre (II) e a massa da mistura utilizada no preenchimento do vaso de modo a se obter concentrações de cobre iguais aos Valores Orientadores de Prevenção (VP = 60 mg kg⁻¹) e de Intervenção Agrícola (VI = 200 mg kg⁻¹), segundo a resolução CONAMA 420/2009.

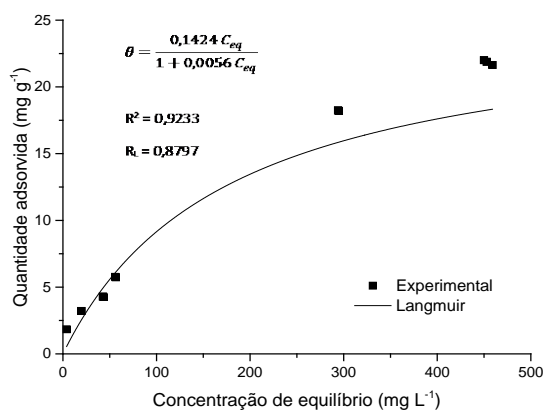
O delineamento estatístico foi inteiramente casualizado, com 10 repetições e três tratamentos (testemunha, VP e VI), totalizando 30 parcelas experimentais, sendo que cada parcela foi constituída por uma planta por vaso. As plantas foram irrigadas diariamente, repondo-se a demanda evapotranspirométrica por meio de regadores manuais, cujas lâminas foram determinadas a partir dos dados de uma estação meteorológica automática instalada próximo ao local e pelo coeficiente de cultivo, conforme metodologia descrita por Mantovani et al. (2009).

Para a avaliação do efeito das diferentes doses de bioissorvente com aporte de cobre na cultura, ao final do experimento (aos 41 dias após o transplantio), foram colhidas para determinação da massa fresca, massa seca e percentagens de matéria seca, bem como a concentração do metal remanescente no solo e nos órgãos da planta de alface.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 está apresentada a isoterma de adsorção de cobre (II) utilizando como adsorvente a casca de ovo moída. Verifica-se que adsorção do Cobre (II) aumentou com incrementos nas concentrações do íon e, que os dados experimentais seguiram o modelo de adsorção proposto por Langmuir (LANGMUIR I, 1916), apresentando elevado coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9244$).

Figura 1. Isotherma de Langmuir, obtidas a partir do ajuste da equação de adsorção aos dados obtidos experimentalmente para valores de cobre (II) na solução de equilíbrio.



Fonte: Autores (2018)

No que se refere a quantidade de íons removidos (adsorvidos) pela casca de ovo moída durante o processo de filtração, verifica-se, conforme Figura 1, que a capacidade máxima de adsorção foi de 25,4291 mg g⁻¹ e o coeficiente relacionado à energia de ligação de foi de 0,0056 L mg⁻¹.

De modo geral, nota-se que a casca de ovo moída pode ser utilizada para substituir o carvão ativado comercial, bem como outros materiais utilizados para a remoção de cobre, apresentando eficácia superior, mesmo em baixas concentrações, sendo, portanto, uma alternativa econômica em relação ao tratamento convencional. No entanto, o tratamento de águas residuária por meio do processo de filtração (adsorção) transfere apenas o íon da fase líquida (presente nas águas residuária) para a fase sólida (casca de ovo moída), sendo necessário prover sua reutilização de forma ambientalmente sustentável e de modo a atender a Resolução do CONAMA N° 420/2009 que dispõe sobre a qualidade do solo em relação a presença de substâncias químicas.

Na Tabela 2, estão apresentados os valores médios das massas úmidas e secas, bem como a percentagem de matéria seca, em base úmida, dos órgãos das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos. Verifica-se que as plantas submetidas aos tratamentos avaliados não apresentaram diferenças estatisticamente significativa entre a massa úmida e as percentagens de matéria seca.

Tabela 2. Valores médios de massa úmida (Ma), massa seca (MS) e porcentagens, em base úmida, de matéria seca total (PT), nas folhas (PF), caule (PC) e raiz (PR) das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos, e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Ma (g)	MS (g)	PT (%)	PF (%)	PC (%)	PR (%)
Testemunha	48,71 ± 16,68 a	7,94 ± 0,17 b	82 ± 05 a	85 ± 05 a	71 ± 03 a	74 ± 04 a
VP	57,90 ± 6,43 a	10,94 ± 0,99 ab	81 ± 02 a	82 ± 03 a	77 ± 06 a	74 ± 12 a
VI	71,98 ± 8,92 a	14,96 ± 5,05 a	80 ± 05 a	80 ± 05 a	79 ± 03 a	70 ± 05 a

*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra minúscula nas colunas, não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Os resultados das análises da concentração do cobre no solo e nos órgãos das plantas de alface (Tabela 3), indicou a existência de uma relação diretamente proporcional entre a quantidade aportada de cobre ao solo e sua concentração tanto no solo como na planta. Apesar disto, as plantas de alface apresentaram-se adequadas para consumo, uma vez que os valores estão abaixo do limite tolerado para concentração do cobre em hortaliças, que é de 10 mg kg⁻¹, conforme Portaria 685/1998 da ANVISA.

Tabela 3. Valores médios da concentração de cobre (mg kg⁻¹) nos órgãos das plantas de alface. Submetidas aos diferentes tratamentos, remanescente no solo, fator de bioconcentração (BCF) e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Planta				Solo	BCF
	Folha	Caule	Raiz	Total		
Testemunha	0,31±0,05 b	1,06±0,03 b	0,15±0,01 a	1,52±0,05 c	4,73 ± 0,21 b	0,32 ± 0,02 a
VP	0,01±0,01c	3,29±0,05 a	0,01±0,01 b	3,29±0,047 b	15,18 ±3,53 b	0,25 ± 0,10 a
VI	5,70±0,03 a	1,83±0,05 b	0,01±0,01 b	7,53±0,04 a	49,64 ± 13,14 a	0,17 ± 0,05 a

*Médias seguidas por pelo menos uma mesma letra minúscula na coluna, não diferem significativamente entre si, a 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey.

Fonte: Autores (2018)

Ao se comparar os valores de concentração de cobre nos órgãos das plantas de alface submetidas aos diferentes tratamentos, com valores obtidos em plantas cultivadas com sistema hidropônico, verifica-se que os valores encontrados neste estudo são inferiores (CARMO JÚNIOR, 2000; TÔRRES, 2003; CORTEZ et al., 2009; GONÇALVES et al., 2016).

Da mesma forma, os valores obtidos neste estudo são inferiores àqueles obtidos no cultivo comercial convencional, tais como os obtidos por Fernandes et al. (2007); Sampaio et al. (2009); Cunha Filho (2013); Gonçalves et al. (2016); Almeida et al. (2017).

Embora tenha sido aportada aos solos doses de cobre (II) em níveis de intervenção que, segundo CONAMA 420/2009, poderia causar riscos potenciais diretos ou indiretos à saúde humana, verifica-se, na Tabela 3, que após período experimental, as concentrações remanescentes ficaram próximas daquelas consideradas naturalmente presentes para os solos do estado de São Paulo, conforme CETESB (2005) e de Minas Gerais, conforme FEAM (COPAM, 2011), regiões cujos solos apresentam características semelhantes a analisada. Para o estado de Goiás, ainda não foram definidos valores de referência de substâncias orgânicas naturalmente presente, conforme preconiza a resolução CONAMA 420/2009, não podendo ser feita comparações.

CONCLUSÃO

A casca de ovo moída mostrou-se eficiente na remoção de cobre (II) presente nas águas residuárias, podendo substituir o carvão ativado.

As plantas de alface cultivadas com elevadas concentrações de cobre (II) no solo, embora tenham apresentado menores alturas e diâmetros de copa em relação às plantas submetidas ao tratamento testemunha, não foram verificadas diferenças estatísticas em relação ao peso fresco e percentagem de matéria seca.

Assim o reuso de águas residuárias ricas em cobre (II) submetidas ao processo de filtração com bioissorvente natural e posterior reutilização deste bioissorvente na produção da hortaliça, mostrou-se como uma técnica ambientalmente adequada, produzindo plantas dentro dos padrões de qualidade e sem contaminação do solo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALMEIDA, J. A.; VIROLI, S. L. M.; SILVA, F. P.; SOARES, G.B.; Teor de metais em alface (*Lactuca Sativa* L.) cultivadas em sistema convencional em Paraíso do Tocantins. In: 57º Congresso Brasileiro de Química, 2017, Gramado – RS. Megatendências: Desafios e oportunidades para o futuro da Química: Anais do 57º Congresso Brasileiro de Química, Gramado – RS: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE QUÍMICA - ABQ, 2017.
2. BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de bioissorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. *Revista Biotecnologia & Ciência*, Tocantins, v. 6, n. 1, p.1-15, 2017.
3. CARMO JUNIOR, R. R. C. Produção de alface (*Lactuca sativa* L.) em cultivo hidropônico utilizando atmosfera modificada no interior de casa de vegetação. 2000. 96 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) - Universidade Federal de Campinas. Campinas - SP, 2000.
4. CIOLA, R. Fundamentos da Catálise. Editora da USP, 1ª ed., São Paulo, 1981.
5. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de Diretoria no 256-2016-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005; em substituição aos Valores Orientadores de 2001; e dá outras providências. São Paulo, publicada no Diário Oficial do Estado de São Paulo de 03 de dezembro de 2005, retificada em 13 de Dezembro de 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf>. Acesso em 25 maio. 2018.
6. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução no 420, de 28 de dezembro de 2009. Dispõe sobre critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília, Ministério do Meio Ambiente, 2009. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=620>>. Acesso em 25 maio. 2018.
7. O CONSELHO ESTADUAL DE POLÍTICA AMBIENTAL – COPAM. Deliberação Normativa COPAM nº 166, de 29 de junho de 2011. Minas Gerais, 2011. Disponível em : <<http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=18414>>. Acesso em 25 de maio de 2018.
8. CORTEZ, E. P.; ARAÚJO, J. A. C. de; BELLINGIERI, P. A.; DALRI, A. B. Qualidade química da água residual da criação de peixes para cultivo de alface em hidroponia. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande - PB, v.13, n. 4, p. 494-498, 2009.
9. CUNHA FILHO, F. F. Metais pesados em solo, água e hortaliças em áreas produtoras de olerícolas na zona da mata de Pernambuco. 2013. 78 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE, 2013.
10. FERNANDES, R. B. A., LUZ, W. V., FONTES, M. P. F., FONTES, L. E. F. Avaliação da concentração de metais pesados em áreas olerícolas no Estado de Minas Gerais. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, v.11. n 1, 2007.
11. FREIRE, R. S.; PELEGRINI, R.; KUBOTA, L. T.; DURÁN, N. E PERALTA-ZAMORA, P. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. *Química Nova*, v.23, n.4, p.504-511, 2000.
12. GONÇALVES, T.O. Teor de metais em alface (*Lactuca Sativa* L.) do tipo crespa e americana cultivadas em sistema hidropônico e convencional. In: XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2016, Gramado – RS. Alimentação: a árvore que sustenta a vida. Anais do XXV Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia de Alimentos. Gramado, 2016.
13. HIRAKI, S. S. Tolerância e potencial fitorremediador de *Jatropha curcas* L. aos metais níquel e cobre. 2016. 83 f. Tese (Doutorado em Ciências Botânicas) – Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Botucatu - SP, 2016.

14. LANGMUIR, I. The dissociation of hydrogen into atoms. III. The mechanism of the reaction. *Journal of the American Chemical Society*, v. 38, n. 6, p. 1145-1156, jun. 1916. DOI: DOI: 10.1021/ja02263a001
15. LEZCANO, J. M.; GONZÁLEZ, F.; BALLESTER, A.; BLÁZQUEZ, M. L.; GÁRCIA-BALBOA, C. Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from a eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems. *Journal of Environmental Management*, v. 92, n. 10, p. 2666-2674, jul. 2011. DOI: 10.1016/j.jenvman.2011.06.004
16. LUCENA, G. L.; SILVA, A. G.; HONÓRIO, L. M. C.; SANTOS, V. D. Cinética de adsorção de cobre (II) utilizando bioadsorventes Adsorption kinetics of copper (II) using bioadsorbents. *Scientia Plena*, Sergipe, AL, v. 9, n. 8, 2012.
17. MANTOVANI, E. C. MANTOVANI, E. C.; BERNARDO, S.; PALARETTI, L. F. Irrigação - princípios e métodos. 3. ed. Viçosa: Editora UFV, 2009. 359p.
18. NASCIMENTO, J. M. Estudo da remoção do íon cobre por meio de bioadsorção usando biomassa de levedura (*Saccharomyces cerevisiae*). 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
19. PINTO, M. V. S.; SILVA, D. L.; SARAIVA, A. C. F. Obtenção e caracterização de carvão ativado de caroço de buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) para a avaliação do processo de adsorção de cobre (II). *Acta Amazônica*, Manaus – AM, v.4, n. 1, p. 73-80, 2013. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0044-59672013000100009>
20. SAMPAIO, R. A., SILVA, L. G., CÂNDIDO, A. C., FERNANDES, L. A., DENILSON, O. G. Caracterização qualitativa e quantitativa de metais pesados em alface adubado com composto de lixo urbano. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, Campina Grande, v. 13, p. 948-954, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1415-43662009000700018>
21. SANTOS, L. G. Micronutriente Cobre. In: PRIMO, D. C.; MENEZES, R. S. C.; SAMPAIO, E. V. S. Micronutrientes no sistema solo planta. Saarbrücken: Novas Edições Acadêmicas, 2015, cap. 7, p. 16-24.
22. SILVA, L. B. S. Emprego de adsorventes oriundos da casca de arroz na remoção de cobre em efluentes aquosos. 2013. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador – BA, 2013.
23. TÔRRES, A. N. L. Critérios para manutenção da solução nutritiva no cultivo hidropônico de alface. 2003. 109f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2003.