

## UTILIZAÇÃO DE BIOSORVENTE NO TRATAMENTO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS RICAS EM COBRE (II) E SUA REUTILIZAÇÃO NA PRODUÇÃO DE ALFACE

MARA LÚCIA CRUZ DE SOUZA<sup>1</sup>; JOSÉ ANTONIO RODRIGUES DE SOUZA<sup>2</sup>; DÉBORA ASTONI MOREIRA<sup>3</sup>; JOÃO DE JESUS GUIMARÃES<sup>4</sup>; ELLEN LEMES SILVA<sup>5</sup> E JOÃO VICTOR COSTA<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Rural, Faculdade de Ciências Agronômicas – FCA – Unesp, Câmpus Botucatu, Avenida Universitária, 3780, CEP 18610-034, Altos do Paraíso, Botucatu/SP, Brasil, mara\_cruzsouza1@hotmail.com

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia Agrícola, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano-Campus Urutaí, Rodovia Geraldo Silva Nascimento Km 2,5, Zona Rural, Urutaí-GO, Brasil, jose.antonio@ifgoiano.edu.br

<sup>3</sup> Departamento de Engenharia Agrícola, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano-Campus Urutaí, Rodovia Geraldo Silva Nascimento Km 2,5, Zona Rural, Urutaí-GO, Brasil, debora.astoni@ifgoiano.edu.br

<sup>4</sup> Departamento de Engenharia Rural, Faculdade de Ciências Agronômicas – FCA – Unesp, Câmpus Botucatu, Avenida Universitária, 3780, CEP 18610-034, Altos do Paraíso, Botucatu/SP, Brasil, j-jesus.guimaraes15@hotmail.com

<sup>5</sup> Departamento de Recursos Naturais do Cerrado, Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano-Campus Urutaí, Rodovia Geraldo Silva Nascimento Km 2,5, Zona Rural, Urutaí-GO, Brasil, ellen\_cbba@hotmail.com

<sup>6</sup> Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano-Campus Urutaí, Rodovia Geraldo Silva Nascimento Km2.5, Zona Rural, Urutaí-GO, Brasil, joaovictor0796@hotmail.com

### 1 RESUMO

Neste trabalho objetivou-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 mg g<sup>-1</sup>), 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.

SOUZA, M. L. C.<sup>1</sup>; SOUZA, J. A. R.<sup>2</sup>; MOREIRA, D. A.<sup>3</sup>; GUIMARÃES, J. J.<sup>4</sup>; SILVA, E. L.<sup>5</sup>; COSTA, J. V.<sup>6</sup>

USE OF BIOSORBENTS IN THE TREATMENT OF WASTEWATER RICH IN COPPER (II) AND THEIR REUSE ON LETTUCE PRODUCTION

## 2 ABSTRACT

The present work aimed at studying the treatment of wastewater rich in copper by biosorption, and the subsequent reuse of this biosorbent in the production of lettuce. For this, the capacity of copper (II) removal by the egg shell ground by means of the Langmuir adsorption isotherm was evaluated. Subsequently, the effects of reuse of this adsorbent was studied, and different concentrations were added to pots grown with lettuce, evaluating the effects on soil and plant. The results showed that the egg shell ground presented high copper removal capacity (25.4291 mg g<sup>-1</sup>), with no contamination of the soil and the lettuce plants were suitable for consumption. Thus, biosorption and subsequent reuse of the adsorbent in the production of lettuce proved to be an environmentally adequate and low-cost technique.

**Keywords:** reuse, biosorbent, heavy metal.

## 3 INTRODUÇÃO

O elevado crescimento industrial e agropecuário ocorrido nos últimos anos têm sido um dos principais responsáveis pelo comprometimento da qualidade dos recursos naturais, aliados ao uso inadequado de insumos agrícolas e o lançamento indiscriminado de efluentes, os quais propiciam aporte de poluentes nos solos e cursos de água.

Dentre os vários contaminantes do meio ambiente, os metais pesados necessitam de atenção especial, pois além de serem 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).

Devido as valências de cobre (I) e (III) apresentarem-se geralmente na forma insolúvel ou complexada, os compostos de cobre (II) encontram-se muito tóxicos (PINTO et al., 2013). Com isso, a exposição oral a níveis elevados deste metal pode resultar em vômito, diarreia, cólica estomacal e náusea (BRYAN; LANGSTON, 1992), já por outro lado, a deficiência de cobre no organismo humano pode ocasionar formação óssea anormal

com fragilidade esquelética e osteoporose além de anemia hipocrômica (OLIVEIRA, 2011).

O cobre é considerado um micronutriente essencial para as plantas, atua na constituição de muitas enzimas e proteínas, mantendo desempenho fundamental em processos como fotossíntese, respiração, desintoxicação de radicais superóxido e lignificação. Sua deficiência pode induzir drasticamente a redução das atividades enzimáticas, enquanto o excesso pode causar toxidez (CUNHA FILHO, 2013).

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 biossorvente, ainda é possível a reutilização em ciclos de sorção múltipla (NASCIMENTO et al., 2015).

Segundo Duarte Neto et al. (2014), no processo de adsorção, devido a existência de interações na superfície do material adsorvente, as espécies de contaminantes presentes na fase líquida se movem para a zona interfacial, desta forma, nos sistemas líquido/sólido ocorre o deslocamento de uma ou mais espécie da fase líquida para a superfície da fase sólida.

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, objetivou-se com este trabalho, estudar o tratamento de efluentes ricos em cobre por meio de biossorção e posterior reuso do biossorvente na produção de alface americana (*Lactuca sativa* L.).

#### 4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo foi conduzido no Instituto Federal Goiano – Câmpus 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 biossorvente natural e, outra para estudar o efeito da reutilização deste biossorvente na produção da alface.

Utilizou-se como biossorvente 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 Tabela 1 estão apresentadas as características das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais.

**Tabela 1.** Características químicas e físicas das cascas de ovos moídas utilizadas nos ensaios experimentais.

Características	Concentração
Umidade (dag kg <sup>-1</sup> )	13,53
pH em água	9,02
pH em CaCl <sub>2</sub>	7,22
Condutividade Elétrica (uS cm <sup>-1</sup> )	226,80
Nitrogênio (dag kg <sup>-1</sup> )	9,17
Sólidos Totais (mg kg <sup>-1</sup> )	201,55
Carbono Orgânico total (dag kg <sup>-1</sup> )	0,69
Matéria Orgânica (dag kg <sup>-1</sup> )	1,19
Cobre (mg kg <sup>-1</sup> )	9,88

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<sup>-1</sup> 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 após a digestão com ácido nítrico e perclórico, 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).

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

Em que:

$\theta$  = quantidade adsorvida (mg g<sup>-1</sup>);

$\theta_m$  = capacidade máxima de adsorção (mg g<sup>-1</sup>);

K = coeficiente relacionado à energia de ligação (L mg<sup>-1</sup>);

Ceq. = concentração do íon na solução (mg L<sup>-1</sup>).

Com o intuito de evitar contaminação ambiental pela disposição inadequada do biossorvente após filtragens 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 m<sup>3</sup> e cultivadas com uma mistura de Latossolo Vermelho Amarelo e esterco bovino humificado na proporção de 1:1, na qual foram adicionados biossorvente após utilização no processo de filtragem.

A dose do biossorvente 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<sup>-1</sup>) e de Intervenção Agrícola (VI = 200 mg kg<sup>-1</sup>), 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).

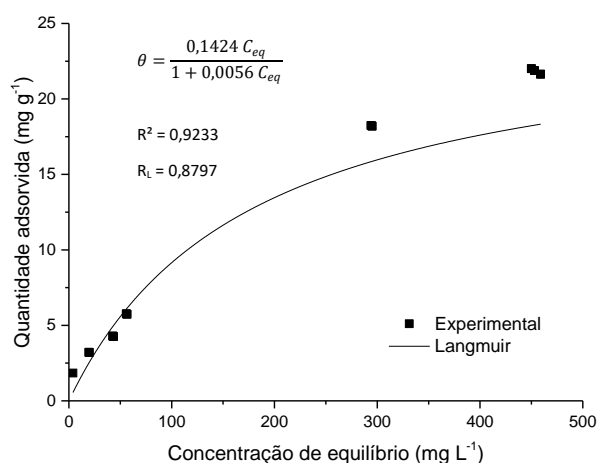
Para a avaliação do efeito das diferentes doses de biossorvente com aporte de cobre na cultura, durante o período

experimental foram mensurados a altura e o diâmetro da planta e, ao final (aos 41 dias após o transplântio), 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 das plantas de alface, segundo espectrofotometria de absorção atômica em chama, após a digestão com ácido nítrico e perclórico.

## 5 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 a 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.** Isoterma de Langmuir, obtidas a partir do ajuste da equação de adsorção aos dados obtidos experimentalmente para valores de cobre (II) na solução de equilíbrio.



A isoterma obtida apresenta leve concavidade para baixo e o parâmetro de equilíbrio (RL) está entre 0 e 1, classificando-a, segundo Mccable et al. (2000), como isoterma do tipo favorável.

Ainda segundo estes autores, isotermas côncavas são favoráveis ao processo de adsorção, possibilitando extrair quantidades relativamente altas, mesmo em baixos níveis de concentração do adsorvato (cobre

II). Também, conforme classificação de Giles (GILES et al., 1974), a isoterma obtida pertencente ao grupo L e subgrupo 1, reflete alta afinidade dos cátions metálicos com um sítio específico e, cujo formato da curvatura inicial voltada para baixo ocorre devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos (LIMA, 2013).

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<sup>-1</sup> e o coeficiente relacionado à energia de ligação de foi de 0,0056 L mg<sup>-1</sup>. Ao comparar os resultados obtidos neste estudo com diversos trabalhos de adsorção do íon cobre por adsorção química ou quimissorção (Tabela 2), verificou-se que, a casca de ovo moída apresentou capacidade máxima de adsorção superior comparados com trabalhos da literatura.

**Tabela 2.** Comparação da capacidade máxima de biossorção do cobre da casca de ovo moída com outros materiais biossorventes da literatura.

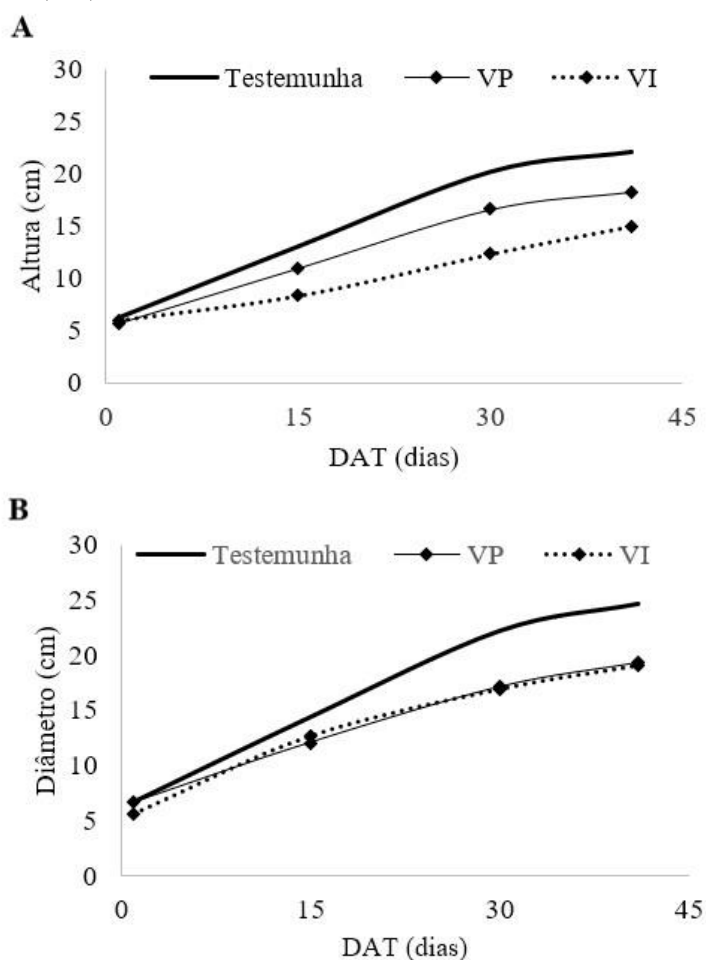
Biossorventes	Capacidade de adsorção( $\theta_m$ ) (mg g <sup>-1</sup> )	Autor
Carvão ativado endocarpo de noz macadâmia	3,48	ROCHA, 2006
Carvão ativado de semente de goiaba	1,23	
carvão ativado industrial de casca de coco de babaçu	4,84	
Casca de coco de dendê	0,7288	ISECKE, 2012
Pó da casca de coco verde	13,04	SALVADOR, 2009
Vermiculita	8,39	SILVA, 2010
Erva-sal e Taioba-brava	8,89	SALVADOR, 2009
	4,47	
Casca de arroz modificada	2,67	SILVA, 2013
Casca de arroz carbonizada	15,01	
Cinza de casca de arroz	20,16	
Carvão ativado de caroço de buriti	10,29	PINTO et al.; 2013
Casca de banana	20,80	MARTINS et al.,2015
Carvão ativado a partir da casca do coco do licurí	10	AMORIM, 2017
Pó de folhas de carnaúba	10,44	PEREIRA, 2017

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 residuárias por meio do processo de filtragem (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 Nº 420/2009 que dispõe sobre a qualidade do solo em relação a presença de substâncias químicas.

Na Figura 2 estão apresentados a variação da altura e do diâmetro da copa das plantas de alface submetidas aos tratamentos aportando diferentes doses do adsorvente ao longo do período experimental.

**Figura 2.** Variação da altura (A) e diâmetro de copa (B) das plantas de alface submetidas ao tratamento testemunha e adição de cobre iguais aos Valores Orientadores de Prevenção (VP).



Sendo: DAT = dias após transplântio (dias), VP e VI = aporte de 60 mg L<sup>-1</sup> e 200 mg L<sup>-1</sup> de Cobre (II).

Verifica-se que, após o transplântio das mudas, houve diferença estatisticamente significativa na altura das

plantas submetidas aos diversos tratamentos, sendo que incrementos de cobre (II) resultaram em menores alturas de

plantas. Já em relação ao diâmetro da copa, esta diferenciação ocorreu a partir de 15 dias após o transplântio (DAT), apenas entre as plantas submetidas aos tratamentos com aporte de cobre (II) e ao tratamento testemunha, sendo que a adição do íon às plantas resultou em menores diâmetros de copa.

Esta variação no desenvolvimento das culturas submetidas aos diferentes tratamentos pode estar relacionada com sintomas iniciais de fitotoxidez, uma vez que, conforme Bouazizi et al. (2010), o excesso de cobre inibe o crescimento das plantas devido ao efeito tóxico inicial nas raízes. De acordo a World Health Organization - WHO (1998), o cobre é requerido em pequenas quantidades para o crescimento normal das plantas, variando entre 5 a 20 mg kg<sup>-1</sup>. Segundo Levesque e Mathur (1983), plantas de alface já apresentam sintomas de toxidez quando o teor de cobre alcança 45 mg kg<sup>-1</sup> na planta. Rezende (2005); Neves (2016) observaram que soluções nutritivas com concentrações de cobre (II) superiores a 0,44 mg L<sup>-1</sup> por planta resultaram na redução do crescimento das plantas de alface.

Observa-se, também, que as plantas submetidas ao Tratamento Testemunha apresentaram menores valores de massa seca, embora tenham apresentado maiores alturas e diâmetros de copa ao final do período experimental, conforme Figura 2. Esse fato pode estar relacionado à baixa concentração de cobre disponível para as plantas submetidas ao Tratamento Testemunha, uma vez que, de acordo com

Kirkby; Rönhekd (2007), a presença de cobre está diretamente relacionada com o transporte fotossintético de elétrons e, conseqüentemente, com os teores de plastocianina (proteína que atua na fixação do CO<sub>2</sub>), de amido e carboidratos solúveis (especialmente sacarose). Assim, a baixa concentração de cobre, proporciona menor produção de matéria seca, mesmo com aumento na altura e no diâmetro da copa.

Neves (2016) avaliando alface e, Hiraki (2016) avaliando *Jatropha curcas* L., também observaram que a produção de matéria seca foi influenciada pelo acréscimo de cobre na solução, onde consideram o fato do metal ser de alta densidade e a possível absorção e acúmulo desse metal nas plântulas incentivar o aumento na massa. Segundo Lopes (2015), o cultivo de alface (*Latua sativa* L.) em solos com elevada concentração de cobre proporcionam distúrbios no metabolismo, resultando em inibição do crescimento ou em desenvolvimento anormal, enquanto em baixa concentração de cobre, as plantas apresentam como características folhas compridas.

Nas Tabelas 3 e 4, 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 3.** Valores médios de massa úmida (Ma), massa seca (MS) e porcentagens, em base úmida, de matéria seca total (PT) das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos, e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Ma (g)	MS (g)	PT (%)
Testemunha	48,71 ± 16,68 a	7,94 ± 0,17 b	82 ± 05 a
VP	57,90 ± 6,43 a	10,94 ± 0,99 ab	81 ± 02 a
VI	71,98 ± 8,92 a	14,96 ± 5,05 a	80 ± 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.



**Tabela 4.** Valores médios de porcentagens, em base úmida, de matéria seca nas folhas (PF), caule (PC) e raiz (PR) das plantas de alface submetidas aos diversos tratamentos, e respectivos testes de médias.

Tratamentos	PF (%)	PC (%)	PR (%)
Testemunha	85 ± 05 a	71 ± 03 a	74 ± 04 a
VP	82 ± 03 a	77 ± 06 a	74 ± 12 a
VI	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 5 e 6), 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<sup>-1</sup>, conforme Portaria 685/1998 da ANVISA.

**Tabela 5.** Valores médios da concentração de cobre (mg kg<sup>-1</sup>) nos órgãos das plantas de alface submetidas aos diferentes tratamentos e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Planta			
	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
VP	0,01±0,01c	3,29±0,05 a	0,01±0,01 b	3,29±0,047 b
VI	5,70±0,03 a	1,83±0,05 b	0,01±0,01 b	7,53±0,04 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.

**Tabela 6.** Valores médios da concentração de cobre (mg kg<sup>-1</sup>) remanescente no solo e fator de bioconcentração (BCF) e respectivos testes de médias.

Tratamentos	Solo	BCF
Testemunha	4,73 ± 0,21 b	0,32 ± 0,02 a
VP	15,18 ± 3,53 b	0,25 ± 0,10 a
VI	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.

Embora esteja presente na constituição de muitas enzimas e proteínas, o excesso de cobre deve ser evitado. Mesmo que o consumo diário de cobre seja recomendado, especialmente para mulheres grávidas (importante para permitir um desenvolvimento saudável do feto e, posteriormente, do recém-nascido), a dose diária deve estar acima de 12,5 µg kg<sup>-1</sup> e nunca superior a 10 mg d<sup>-1</sup> (GOMES, 2016),

já que o excesso de cobre se acumula no fígado e no cérebro e, a toxicidade do cobre é uma causa fundamental da doença de Wilson (MEBRAHTU et al., 2011). Por este motivo, a Who (2004) recomenda, de um modo geral, o consumo diário de 1,2 mg, enquanto a ANVISA (RDC 269/2005), recomenda ingestão diária de 0,9 mg.

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 (2014) 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.

Esse fato, pode estar relacionado à interação do sistema solo-planta, onde a retenção de Cu nas raízes atua como mecanismo de tolerância ao excesso do metal, imobilizando-o na parede celular, assim a planta de alface atua como fitorremediador do solo, extraindo o metal pelas raízes e translocando pelos seus tecidos. Plantas quando expostas à alta concentração de metal pesado apresentam um aumento na produção da ligação metal-proteínas, (MACOVEI et al., 2010).

O fator de bioconcentração (BCF) é a razão entre o elemento potencialmente

tóxico no vegetal e no solo, sendo utilizado como indicador da quantidade de metal acumulado na planta (SWARTJES et al., 2013). Entretanto, o BCF não é um valor constante, pois pode variar para o mesmo elemento em solos com propriedades químicas diferentes e, de uma planta para outra (BOIM, 2014).

Os valores de BCF obtidos neste estudo estão dentro da faixa naturalmente presente em regiões tropicais conforme estudos realizados por Boin (2014), que compilou valores da concentração crítica de elementos potencialmente tóxicos em várias regiões do mundo. Também, estão de acordo com os valores considerados como adequados, utilizados nas planilhas de avaliação de risco elaboradas pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo CETESB (2014); CSOIL 2000 (BRAND et al., 2007).

Xu et al. (2013) avaliaram amostras de alface cultivadas em áreas urbanas, situadas próximo a uma mineradora na China, com teores de Cu no solo de 107 mg kg<sup>-1</sup>, e encontraram valores médios do FT de 0,25. Pinto (2016), estudando o fator de bioconcentração de cobre em alface cultivados em dois tipos de solos com teores de cobre variando entre 70 a 85 mg kg<sup>-1</sup>, assemelhando aos valores encontrados no presente trabalho.

Pinto (2013) avaliou os fatores de bioconcentração e disponibilidade de metais em culturas, verificou que as plantas de alface extraíram pouca quantidade de cobre do solo, acumulando menos de 4% do total aplicado. Segundo o mesmo autor, quanto maior a concentração do elemento potencialmente tóxico no solo, geralmente, menor é o acúmulo deste no vegetal; logo o BCF será menor.

Algumas espécies de vegetais possuem a capacidade de regular a biodisponibilidade do elemento potencialmente tóxico no solo e reduzi-lo na zona radicular (MURRAY et al., 2009), o

que conseqüentemente diminui a relação solo-planta (DE VRIES et. al, 2007).

## 6 CONCLUSÕES

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 porcentagem de matéria seca.

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

## 7 REFERÊNCIAS

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.

AMORIM, F. A. C. Estudo de remoção de Cu(II) em meio aquoso utilizando carvão preparado a partir de casca do licuri (*Syagrus coronata*). **Revista virtual de Química**. vol. 9, n. 5, p. 2121-2134, 2017.

BARROS, D. C.; CARVALHO, G.; RIBEIRO, M. A. Processo de biossorção para remoção de metais pesados por meio de resíduos agroindustriais: uma revisão. **Revista Biotecnologia & Ciência**, Tocantins, v. 6, n. 1, p.1-15, 2017.

BOIM, A. G. F. **Derivação de valores críticos de elementos potencialmente tóxicos em solos e avaliação de risco ao ambiente e à saúde**. Piracicaba – SP. 2014. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz” - ESALQ/USP, Piracicaba - SP, 2014.

BOUAZIZI, H.; JOUILI, H.; GEITMANN, A.; EL FERJANI, E. Copper toxicity in expanding leaves of *Phaseolus vulgaris* L.: antioxidant enzyme response and nutrient element uptake. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 73, n. 6, p. 1304-1308, 2010.

BRAND, E.; OTTE, P. F.; LIJZEN, J. P. A. CSOIL 2000 an exposure model for human risk assessment of soil contamination, **Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu**, Bilthoven, p. 90, 2007.

BRYAN, G.W.; LANGSTON, W. J. Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. **Environmental Pollution**, v. 76, p. 89-131, 1992.

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.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** Editora da USP, 1ª ed., São Paulo, 1981.

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](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em 25 maio. 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Decisão de Diretoria no 195-2005-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](http://www.cetesb.sp.gov.br/solo/relatorios/tabela_valores_2005.pdf)>. Acesso em 25 maio. 2018.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO - CETESB. Planilhas para avaliação de risco em áreas contaminadas sob investigação. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/areas-contaminadas/planilhas-para-avalia% E7% E3o-de-risco/8-planilhas>>. Acesso em 25 maio. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBEINTE. 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.

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.

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.

DE VRIES W., RÖMKENS P.F.A.M., SCHÜTZE G. Critical Soil Concentrations of Cadmium, Lead, and Mercury in View of Health Effects on Humans and Animals. **Reviews**

of **Environmental Contamination and Toxicology. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, NY, vol 191, p. 91-130, 2007.

DUARTE NETO, J. F.; CARTAXO, J. M.; NEVES, G. A.; MENEZES, R. R. Processos de adsorção de corantes em argilas esmectíticas: uma revisão. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 9, n. 1, p. 51–59, 2014.

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.

GILES, CH, SMITH D, HUITSON A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. **Journal Colloid and Interface Science**, v. 47, p.755-765, 1974.

GOMES. C. S. M. **Cobre: fisiologia e fisiopatologia**. 2016. 106 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Instituto Superior de Ciências da Saúde Ega Moniz, Almada, 2016.

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.

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.

ISECKE, B. G. **Adsorção de íons cobre  $\text{Cu}^{2+}$  superfície de casca de coco de dendê**. 2012. 46 f. Monografia (Química Industrial) - Universidade Estadual de Goiás. Anápolis. 2012.

KIRKBY, E. A.; RÖMHELD, V. Micronutrientes na fisiologia de plantas: funções, absorção e mobilidade. **Encarte técnico: Informações Agronômicas. Piracicaba**, n. 118, p. 1-24, jun. 2007.

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

LEVESQUE, M. P.; MATHUR, S. P. The effects of using copper for mitigating Histosol subsidence on: 1. The yield and nutrition of oats and lettuce grown on Histosols, mineral sublayers, and their mixtures. **Soil Science**, v. 135, n. 2, p. 88-100, 1983.

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

- LIMA, L. C. C. **Isotermas de adsorção no estudo do comportamento de cobre e chumbo em solos originais e tratados para remoção de matéria orgânica**. 2013. 70 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 2013.
- LOPES, A. M. O., **Liberação controlada de complexo de cobre (II) com EDTA de matrizes de quitosana e de ágar**. 2015. 76 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa - MG, 2015.
- LOPES, R. P. F. **Remoção de cobre em efluente sintético por adsorção**. 2016. 48 f. Monografia (Química)- Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2016.
- 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.
- MACOVEI, A., VENTURA, L., DONA, M., FAE, M., BALESTRAZZI, A., CARBONERA, D. Effect of heavy metal treatments on metallothionein expression. Profiles in white poplar (*Populus alba L.*) cell suspension cultures. **Analele Universitatii din Oradea - Fascicula Biologie**, Oradea, v, 17, n. 2, p. 274-279, 2010.
- MANTOVANI, E. C. MANTOVANI, E. C.; BERNARDO, S.; PALARETTI, L. F. **Irrigação - princípios e métodos**. 3. ed. Viçosa: Editora UFV, 2009. 359p.
- MARTINS, W. A. M.; OLIVEIRA, A. M. B. M.; MORAIS, C. E. P.; COELHO, L. F. O.; MEDEIROS, J. F. Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável**, v.10, n.1, 2015.
- MCCABE, W. L, SMITH, J.C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**, 6ª edição, McGraw-Hill Book Company, 2000. p. 816-817.
- MEBRAHTU, GEBREKIDAN; ZERABRUK, SAMUEL. Concentration and health implication of heavy metals in drinking water from urban areas of Tigray region, northern Ethiopia. **Momona Ethiopian Journal of Science**, Mekelle, v. 3, n. 1, p. 105–121, 2011.
- MELO, L.C.A.; ALLEONI, L.R.F.; SWARTJES, F.A. Derivation of Critical Soil Cadmium Concentrations for the State of São Paulo, Brazil, Based on Human Health Risks. **Human and Ecological Risk Assessment**, Philadelphia, v. 17, n. 5, p. 1124–1141, 2011.
- MURRAY, H.; THOMPSON, K.; MACFIE, S.M. Site- and species-specific patterns of metal bioavailability in edible plants. **Botany-Botanique**, Ottawa, v. 87, n. 7, p. 702–711, 2009.
- NASCIMENTO. J. M. **Estudo da remoção do íon cobre por meio de biossorção 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.

- NEVES, M. G. **Silício e cobre na produção de alface em cultivo sem solo**. 2016. 52 f. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2016.
- OLIVEIRA, S. A. **Estudo de adsorção de metais pesados em zeólitas para fins de uso em barreira reativa**. 2011. 220 f. Dissertação de (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- PEREIRA, J. E. S. **Biossorção de cobre em solução aquosa utilizando os pós das folhas do cajueiro (*Anacardium Occidentale L.*) E da carnaúba (*Copernicia Prunifera*)**. 2017. 87 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN, 2017.
- 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>
- PINTO, F. A. **Fator de bioconcentração e disponibilidade do bário, cádmio, cobre, níquel e zinco em solos e culturas de interesse agrônomo**. 2016. 132f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo/ Escola Superior Luiz de Queiros, São Paulo. 2016.
- RESENDE, G. M. DE; YURI, J. E.; MOTA, J. H.; JUNIOR, J. C. R.; SOUZA, R. J. DE; CARVALHO, J. G. Resposta da alface americana (*Lactuca sativa L.*) a doses e épocas de aplicação de cobre. **Ciênc. Agrotec**, Lavras – MG, v. 29, n. 6, p. 1209-1214. 2005. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S1413-70542005000600015>
- ROCHA, W. D. da., LUZ, J. A. M. da., LENA, J. C., ROMERO, O. B. Adsorção de cobre por carvões ativados de endocarpo de noz macadamia e de semente de goiaba. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, v. 59, n. 4, 2006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1590/S0370-44672006000400010>
- SALVADOR, G. **Estudo da adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó da casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Relatório parcial de Estágio Supervisionado (QMC 5512) - Universidade Federal de Santa Catarina- UFSC. Florianópolis. 2009.
- 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>
- 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.
- SILVA, R. P. D. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 101f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

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.

SWARTJES, F.A; VERSLUIJS, K.W.; OTTE, P.F. A tiered approach for the human health risk assessment for consumption of vegetables from with cadmium-contaminated land in urban areas. **Environmental Research**, San Diego, v. 126, p. 223–231, 2013. DOI: 10.1016/j.envres.2013.08.010

TÔRRES, A. N. L. **Critérios para manutenção da solução nutritive no cultivo hidropônico de alface**. 2003. 109f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa. 2003.

XU, D.; ZHOU, P.; ZHAN, J.; GAO, Y.; DOU, C.; SUN, Q. Assessment of trace metal bioavailability in garden soils and health risks via consumption of vegetables in the vicinity of Tongling mining area, China. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, San Diego, v. 90, p. 103-111, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.12.018>

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Environmental Health Criteria 200** - Copper. Geneva, 1998.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Guidelines for drinking-water quality: recommendations**. v. 1. World Health Organization, 2004.