



**UNIVERSIDADE DO ESTADO DA BAHIA**  
**DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CAMPUS I**  
**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

**APLICAÇÃO DE VERMICOMPOSTO PARA A REMOÇÃO DE CROMO  
HEXAVALENTE DE MEIOS AQUOSOS**

**VANESSA DA SILVA REIS**

**SALVADOR - BA**  
**FEVEREIRO DE 2025**

**VANESSA DA SILVA REIS**

**APLICAÇÃO DE VERMICOMPOSTO PARA A REMOÇÃO DE CROMO  
HEXAVALENTE DE MEIOS AQUOSOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade do Estado da Bahia para a obtenção do título de Mestre em Química Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Madson de Godoi Pereira.

**SALVADOR - BA  
FEVEREIRO DE 2025**

FICHA CATALOGRÁFICA  
Biblioteca Professor **Edivaldo Machado Boaventura - UNEB – Campus I**  
**Bibliotecária: Célia Maria da Costa – CRB5/918**

R375a Reis, Vanessa da Silva

Aplicação de vermicomposto para remoção de cromo hexavalente de meios aquosos / Vanessa da Silva Reis. –Salvador, 2025.

79 f. : il.

Orientador: Madson de Godoi Pereira.

Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada – PPGQA. Campus I. 2025.

Contém referências.

1. Redução química. 2. Água - Poluição. 3. Água – Purificação. 4. Águas residuais – Análise. 5. Cromo – Especificação química. I. Pereira, Madson de Godoi. II. Universidade do Estado da Bahia. Departamento de Ciências da Vida. Campus I. III. Título.

CDD: 333.9116

*"A natureza é infinitamente resiliente, mas também é infinitamente vulnerável  
ao descoberto humano."*

- Rachel Carson

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, por ser minha fonte de força, sabedoria e inspiração ao longo de toda esta jornada. Sem sua presença em minha vida, nada disso seria possível.

À minha família, que sempre foi meu alicerce, expressei minha mais profunda gratidão. Em especial, ao meu pai, Lazaro Emanuel Reis, cuja dedicação, exemplo de coragem e apoio inabalável foram essenciais para que eu chegasse até aqui. Sua confiança no meu potencial e sua presença constante me motivaram a seguir em frente mesmo diante dos maiores desafios. À minha mãe, Eliana da Silva, por seu amor e ensinamentos que me fizeram forte, e à minha avó, Ildete Pereira, por sua sabedoria e carinho que sempre me acolheram nos momentos difíceis.

Ao meu noivo, Denis Alves, meu parceiro de vida, que caminhou ao meu lado com amor, paciência e incentivo incondicional. Sua presença foi fundamental para que eu enfrentasse cada etapa com determinação e serenidade.

À minha amiga Elicleide Moreira, com quem construí uma amizade sincera desde a graduação. Hoje, és mais que uma amiga; és uma irmã de vida que sempre esteve ao meu lado, compartilhando risos, desafios e conquistas. Sua amizade é um presente que carrega com imensa gratidão e alegria.

À professora Marluce Oliveira da Guarda, que foi um marco na minha trajetória acadêmica. Sua paixão pela ciência e o convite para integrar seu grupo de pesquisa durante a minha graduação despertaram em mim o amor pela ciência e pela investigação, que me guiaram até hoje. Sua dedicação e entusiasmo foram uma inspiração que carrega com carinho e admiração.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, em especial a técnica Antônia Oliveira, aos professores do programa, e à Universidade do Estado da Bahia.

Por fim, agradeço ao meu orientador, Madson de Godoi Pereira, cuja orientação brilhante e apoio constante foram determinantes para a realização deste trabalho. Sua paixão pelo conhecimento e dedicação exemplar me inspiraram a buscar o melhor de mim em cada passo desta caminhada acadêmica.

## RESUMO

Os meios aquosos contaminados por cromo hexavalente – Cr (VI) representam um dos maiores desafios ambientais devido ao elevado potencial tóxico e carcinogênico dessa espécie química. Este trabalho investiga o uso de vermicomposto (VC) para remover o Cr (VI) de meios aquosos, avaliando tanto os processos de adsorção quanto de redução. O estudo considerou diferentes condições experimentais: pH dos meios aquosos (1 e 2), granulometria (0,177 mm e 0,074 mm) e massa (50 mg e 100 mg) do VC e tempos de contato (5 a 240 minutos) entre ambos. A caracterização do VC por microscopia eletrônica de varredura, análise térmica, difratometria de raios X e espectroscopia de infravermelho por Transformada de Fourier, revelou porosidade, teores de matéria termicamente instável, estruturas cristalinas associadas a minerais (quartzo e caulinita) e grupos funcionais das substâncias húmicas, permitindo um melhor conhecimento dos fenômenos de adsorção do metal cromo por seus sítios ativos. Ao longo desta dissertação, as quantificações do Cr (VI) foram realizadas pelo método espectrofotométrico da 1,5-difenilcarbazida. As maiores porcentagens (> 95%) de decréscimo das concentrações de Cr (VI) foram obtidas quando o pH dos meios aquosos foi 1, a agitação mecânica com partículas de VC durou 60 minutos e a granulometria e a massa do VC foram 0,074 mm e 50 mg, respectivamente. Nestas condições experimentais, a redução do Cr (VI) prevaleceu em relação à adsorção dessa espécie química. Além disso, o tempo de contato estático com o VC foi um fator crítico, de tal forma que, após 120 minutos desse tipo de contato, as remoções de Cr (VI), por redução e adsorção, ficaram próximas de 100%, considerando 100 mg de vermicomposto. Frente ao exposto, esta dissertação contribuiu para a ampliação das possibilidades economicamente viáveis de remediação de meios aquosos contendo Cr (VI). Deve-se destacar que este trabalho não considera somente a transferência de fase do poluente Cr (VI), mas, também, sua eliminação do meio tratado, considerando a prevalência dos processos de redução.

*Palavras chave:* Redução química, Adsorção, Remediação de meios aquosos, Vermicomposto.

## ABSTRACT

Aqueous media contaminated by hexavalent chromium – Cr (VI) represents one of the most significant environmental challenges due to this chemical species' high toxic and carcinogenic potential. This work investigates using vermicompost (VC) to remove Cr (VI) from aqueous media, evaluating both this chemical species' adsorption and reduction processes. The study considered different experimental conditions: pH of the aqueous media (1 and 2), VC particle size (0.177 mm and 0.074 mm) and mass (50 mg and 100 mg), and contact times (5 to 240 minutes) between both. The characterization of the VC by scanning electron microscopy, thermal analysis, X-ray diffractometry, and Fourier Transform infrared spectroscopy revealed porosity, levels of thermally unstable matter, crystalline structures associated with minerals (quartz and kaolinite), and functional groups of the humic substances, allowing a better understanding of the adsorption phenomena of chromium metal by its active sites. The characterization of the VC revealed porosity and the presence of organic functional groups (hydroxyls, for example). Throughout this dissertation, the spectrophotometric method of 1,5-diphenylcarbazide quantified the Cr (VI) concentrations. The highest percentage (> 95%) of decrease in Cr (VI) concentrations occurred when the pH of the aqueous media was 1, mechanical agitation with VC particles lasted 60 minutes, and the VC particle size and mass were 0.074 mm and 50 mg, respectively. Under these experimental conditions, the reduction of Cr (VI) prevailed over its adsorption. Furthermore, the time of static contact with VC was a critical factor, so after 120 minutes of this type of contact, the removal of Cr (VI) by reduction and adsorption was close to 100%, considering 100 mg of vermicompost. Given the above, this dissertation contributed to expanding the economically viable possibilities for the remediation of aqueous media containing Cr (VI). This work does not only consider the phase transfer of the Cr (VI) pollutant but also its elimination from the treated medium, considering the prevalence of the reduction processes.

*Keywords:* Chemical reduction, Adsorption, Aqueous media remediation, Vermicompost.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 300X) do vermicomposto na granulometria de 0,177 mm. ....	39
Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 1800X) do vermicomposto na granulometria de 0,177 mm. ....	39
Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 300X) do vermicomposto na granulometria de 0,074 mm. ....	40
Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 1800X) do vermicomposto na granulometria de 0,074 mm. ....	40
Figura 5: Curva termogravimétrica da amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.....	44
Figura 6: Curva termogravimétrica da amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.....	44
Figura 7: Difratoograma de Raios X para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.....	47
Figura 8: Difratoograma de Raios X para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.....	47
Figura 9: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.....	48
Figura 10: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.....	49
Figura 11: Espectros de absorção molecular para três meios aquosos: 1) solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> (Linha preta), 2) solução contendo substâncias extraídas de 50 mg de vermicomposto a 0,177 mm agitadas com 50,00 mL de solução de ácido sulfúrico em pH 1 (Linha azul) e solução contendo as substâncias extraídas do vermicomposto conforme descrito em 2 + Cr (VI) na concentração de $2,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup> (Linha vermelha).....	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição dos equipamentos, reagentes e materiais utilizados durante o desenvolvimento desta dissertação. ....	26
Tabela 2: Descrição dos meios aquosos analisados .....	30
Tabela 3: Volumes de solução de Cr (VI) a 100 mg L <sup>-1</sup> e de filtrado para a obtenção de soluções com concentrações de Cr (VI) variando de 0,15 a 1,0 mg L <sup>-1</sup> .....	35
Tabela 4: Resultados das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) das amostras de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm .....	41
Tabela 5: Teste da capacidade das frações solubilizadas do vermicomposto (granulometria de 0,177 mm) de reduzir o cromo hexavalente em pH 1 (N=3) .....	54
Tabela 6: Teste da capacidade das frações solubilizadas do vermicomposto (granulometria de 0,074 mm) de reduzir o cromo hexavalente em pH 1 (N=3) .....	56
Tabela 7: Capacidade das partículas de vermicomposto (granulometria de 0,177 mm) de adsorver o Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação (N=5) .....	59
Tabela 8: Capacidade das partículas de vermicomposto (granulometria de 0,074 mm) de adsorver o Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação (N=5) .....	60
Tabela 9: Capacidade das partículas de vermicomposto em diminuir as concentrações de Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação mecânica (N=5) .....	62
Tabela 10: Capacidade das partículas de vermicomposto em diminuir as concentrações de Cr (VI), em pH 2, após 60 minutos de agitação mecânica (N=5) .....	64
Tabela 11: Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente (0,15 mg L <sup>-1</sup> ), em pH 1 e em contato estático com vermicomposto na granulometria de 0,177 mm (N=3).....	69
Tabela 12: Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente (0,4 mg L <sup>-1</sup> ), em pH 1 e em contato estático com vermicomposto na granulometria de 0,177 mm (N=3).....	70

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS .....	11
2. OBJETIVOS.....	14
2.1. Objetivo Geral .....	14
2.2. Objetivos Específicos .....	14
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	14
3.1. Recursos hídricos: cenário atual e contaminação .....	14
3.2. O Cromo.....	16
3.3. Tratamento de descartes aquosos contendo cromo hexavalente .....	20
3.4. O vermicomposto .....	23
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Equipamentos e Reagentes .....	26
4.2. Procedimentos .....	27
4.2.1. Obtenção e preparo do vermicomposto.....	27
4.2.2. Caracterização físico-química do vermicomposto .....	27
4.2.3. Teste da capacidade do vermicomposto em alterar o pH do meio	28
4.2.4. Obtenção dos espectros de absorção dos diferentes meios aquosos utilizados nesta dissertação .....	29
4.2.5. Avaliação da capacidade da fração solubilizada do vermicomposto em reduzir o cromo hexavalente.....	29
4.2.6. Avaliação da capacidade das partículas do vermicomposto em adsorver o cromo hexavalente.....	31
4.2.7. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos à agitação mecânica com vermicomposto .....	33
4.2.8. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos a diferentes tempos de contato estático com vermicomposto .....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1. Caracterização físico-química do vermicomposto.....	39
5.2. Teste da capacidade do vermicomposto em alterar o pH do meio e obtenção dos espectros de absorção dos diferentes meios aquosos utilizados nesta dissertação .....	50
5.3. Avaliação da capacidade da fração solubilizada do vermicomposto em reduzir o cromo hexavalente .....	52
5.4. Avaliação da capacidade das partículas do vermicomposto em adsorver o cromo hexavalente .....	57

5.5. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos à agitação mecânica com vermicomposto.....	62
5.6. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos a diferentes tempos de contato estático com vermicomposto.....	68
6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS .....	72
7. REFERÊNCIAS .....	74

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVAS

A contaminação/poluição de corpos hídricos por metais tóxicos e potencialmente tóxicos representa um desafio ambiental de grande magnitude, cujos danos se estendem desde o desequilíbrio de ecossistemas diversos ao comprometimento da saúde humana. Esses metais são especialmente preocupantes devido à sua capacidade intrínseca de bioacumulação e biomagnificação e à dificuldade de removê-los dos compartimentos ambientais (Barrera-Díaza *et al.*, 2012).

Dos poluentes metálicos, o cromo é um dos mais empregados nas atividades industriais, incluindo: produção de ligas metálicas, com destaque para o aço inoxidável, galvanoplastia, produção de tintas e curtimento de couro. Todos esses processos industriais, se não adequadamente controlados, produzem descartes (geralmente aquosos) contendo concentrações alarmantes de cromo (Sussulini & Arruda, 2006).

O cromo se apresenta predominantemente nas formas cromo trivalente Cr(III) e cromo hexavalente Cr(VI). Em concentrações moderadas, os íons Cr(III) desempenham um papel crucial na nutrição humana, uma vez que são essenciais para o funcionamento de diversas moléculas, enzimas e processos bioquímicos. Contudo, o Cr(III) possui a capacidade de se oxidar naturalmente, convertendo-se em Cr(VI), uma forma muito mais reativa e perigosa (KUCERA *et al.*, 2008).

O cromo hexavalente geralmente se encontra associado ao oxigênio nas formas de cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) e dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ), sendo este último amplamente reconhecido como uma das substâncias mais tóxicas devido à sua alta reatividade e mobilidade no ambiente (Sinha *et al.*, 2018). De fato, o Cr(VI) é classificado entre os dezessete poluentes mais nocivos à saúde humana, devido à sua capacidade de atravessar membranas biológicas, atuar como um potente agente oxidante, além de possuir propriedades carcinogênicas e mutagênicas (Al-Othman *et al.*, 2012; Barrera-Díaza *et al.*, 2012).

Em resposta à gravidade de seus efeitos, a legislação ambiental brasileira tem estabelecido limites rigorosos para as concentrações de cromo hexavalente

em efluentes industriais e em águas superficiais e subterrâneas. Conforme estipulado pela Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), o lançamento de Cr(VI) em corpos d'água deve ser controlado, com o limite máximo permitido de 0,1 mg L<sup>-1</sup> para Cr(VI) e de 1,0 mg L<sup>-1</sup> para Cr(III).

Na literatura, encontra-se uma variedade de procedimentos utilizados para a remoção de Cr(VI) de efluentes aquosos, incluindo precipitação química, troca iônica, sedimentação, processos eletroquímicos, coagulação, flotação, separação magnética, eletrodialise e ultrafiltração. No entanto, esses métodos convencionais apresentam limitações significativas, incluindo custos operacionais altos (Guleria *et al.*, 2022).

Nesse contexto, a adsorção surge como uma das abordagens mais promissoras no intuito de remover espécies metálicas de soluções e efluentes aquosos, destacando-se por sua eficácia e custo relativamente baixo. Os custos reduzidos são especialmente marcantes quando adsorventes de origem natural são empregados (Pereira *et al.*, 2014). Neste contexto de uso de adsorventes naturais, pesquisas sobre a remoção de cromo hexavalente de meios aquosos têm se concentrado no uso de biomassa vegetal (Barkan-Öztürk *et al.*, 2024; Bouchemal *et al.*, 2023; Kumar *et al.*, 2022; Owalude & Tella, 2016), bem como sólidos de origem geológica (Alharissa *et al.*, 2024; Neolaka *et al.*, 2022; Yuan & Lu, 2024).

Esta dissertação fundamentou-se no uso de um substrato orgânico humificado, denominado de vermicomposto. Este substrato tem se destacado na adsorção de espécies metálicas, mas, raramente, é utilizado na retenção adsortiva de ânions. O vermicomposto é produzido quando resíduos ricos em matéria orgânica são ingeridos por determinadas espécies de minhoca e metabolizados no trato digestivo desses animais. Esse metabolismo acelerado consiste na decomposição microbiana de compostos orgânicos conhecidos (proteínas e carboidratos, por exemplo) e posterior recombinação aleatória de seus fragmentos, formando moléculas complexas sem qualquer semelhança estrutural com os compostos precursores. Após a excreção das minhocas, o contato dos excrementos com o ar atmosférico promove a maturação e a estabilização do material que, então, passa a ser denominado de vermicomposto. A composição final do vermicomposto é muito rica em

substâncias húmicas (ácidos fúlvicos, ácidos húmicos e huminas) (Pereira & Arruda, 2003).

O vermicomposto, além de ser abundante e barato, apresenta propriedades físico-químicas que o tornam ideal para a adsorção de íons, visto que possui área superficial elevada, grande porosidade e muitos grupos funcionais superficiais. Esses grupos podem ser desprotonados em meios levemente ácidos a alcalinos, gerando cargas negativas e alta capacidade de troca catiônica (CTC), ou protonados em meios mais ácidos ( $\text{pH} < 2$ ), proporcionando o surgimento de cargas positivas e alta capacidade de troca aniônica (CTA) (Pereira *et al.*, 2014).

Devido às características descritas acima, o emprego de vermicomposto para adsorver cátions metálicos a partir de meios aquosos tem sido reportado com sucesso na literatura (Jordão *et al.*, 2009; Pereira e Arruda, 2003; Pereira *et al.*, 2014). Por outro lado, o uso de vermicomposto para a adsorção de ânions dissolvidos em meios aquosos é inexistente, justificando o interesse científico desta dissertação em avaliar a eficiência do referido substrato humificado na adsorção de espécies aniônicas contendo cromo hexavalente.

Conforme considerado anteriormente, a adsorção de ânions no vermicomposto deve se processar em meios mais ácidos ( $\text{pH} < 2$ ) no intuito de gerar alta CTA. Contudo, em  $\text{pH} < 2$ , os compostos orgânicos extraídos das partículas de vermicomposto (notadamente os ácidos fúlvicos) proporcionam condições muito propícias para a redução das diferentes espécies químicas contendo Cr(VI). Em meios aquosos ácidos ( $\text{pH}$  entre 1 e 2), o cromo hexavalente se encontra como  $\text{HCrO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , ao passo que, em meios fortemente ácidos ( $\text{pH} < 1$ ), o Cr(VI) prevalece como  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (Kumar *et al.*, 2022). Frente ao exposto, o uso de vermicomposto para reter as espécies químicas de Cr(VI) requer mais do que o acompanhamento da diminuição das absorvâncias dessas espécies nos meios aquosos iniciais. Além dessa diminuição, elucidou-se qual dos mecanismos de remoção (adsorção ou redução) prevalece. Portanto, este estudo contribuiu tanto no sentido de ampliar as possibilidades de tratamento de descartes aquosos contendo Cr(VI) quanto no avanço do entendimento das formas complexas de interação dos substratos humificados com substâncias inorgânicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Investigar a eficiência do vermicomposto de esterco bovino na remoção de cromo hexavalente de soluções aquosas, investigando os mecanismos envolvidos.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Analisar a influência do pH (valores 1 e 2) de soluções aquosas, contendo vermicomposto e Cr(VI), sobre a eficiência de remoção desse poluente;
2. Mensurar qual dos dois fenômenos, adsorção ou redução, prevalece na remoção do Cr(VI) em soluções aquosas em contato com vermicomposto;
3. Realizar as investigações mencionadas em 1 e 2, empregando vermicomposto em duas granulometrias (80 e 200 Mesh);
4. Na constatação da prevalência de processos adsorptivos na remoção do Cr(VI), quantificar a capacidade máxima de adsorção do vermicomposto frente ao Cr(VI);
5. Avaliar aspectos relacionados à velocidade de remoção de Cr(VI) ao longo das diferentes partes experimentais desta dissertação.

## **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

### **3.1. Recursos hídricos: cenário atual e contaminação**

Os recursos hídricos são fundamentais para a manutenção da vida e o equilíbrio dos ecossistemas, sendo a base para o desenvolvimento humano e econômico. Embora a Terra seja majoritariamente coberta por água, com 71% de sua superfície recoberta com esse recurso, a realidade sobre sua disponibilidade para o uso humano expõe um cenário significativamente mais restrito. Apenas 3% da água existente no planeta são classificados como doce

(com teores de sais dissolvidos  $\leq 0,5\%$ , m/m) e, dentro desse percentual, 2,2% estão na forma de gelo nas calotas polares. Portanto, menos de 1% de toda a água planetária está na forma de água doce facilmente acessível para o consumo humano e outras atividades essenciais (Musie & Gonfa, 2023).

Os lagos e rios, apesar de representarem uma pequena fração dos recursos hídricos, são essenciais para suprir as necessidades de abastecimento humano, irrigação e produção industrial. Esses corpos d'água proporcionam acesso direto à água doce, mas o aumento da demanda, impulsionado pelo crescimento populacional e a intensificação das atividades econômicas, vem aumentando a pressão sobre a disponibilidade e qualidade dessas fontes, resultando em uma escassez crescente. O despejo de descartes aquosos diversos, contendo metais e ametais, constitui uma das principais fontes de diminuição da qualidade dos recursos hídricos de água doce. Os poluentes metálicos e ametálicos são especialmente preocupantes porque, além de possuírem potencialidade tóxica elevada para diferentes formas de vida, eles são persistentes nos compartimentos físicos e bióticos de ecossistemas aquáticos diversos (Musie & Gonfa, 2023).

A liberação desses elementos no meio ambiente pode ocorrer de forma natural por meio de atividade vulcânica, ressuspensão de sedimentos, evaporação de metais presentes no solo e na água, além da erosão e do intemperismo geológico (Ahmed *et al.*, 2022). No tocante à poluição antropogênica, as principais fontes de poluição por metais advêm do setor industrial, destacando-se a galvanoplastia, a metalurgia, a fabricação de baterias, tintas, fertilizantes, tecidos e papel, além das atividades de curtimento do couro (Mohanty *et al.*, 2023). Entre os poluentes metálicos e ametálicos mais nocivos estão o mercúrio, arsênio, cádmio, zinco, chumbo, níquel, cobre e cromo, todos classificados como substâncias cancerígenas e potencialmente letais para a saúde humana e ambiental.

Além de serem bioacumulativos, ou seja, de se acumularem nos tecidos de organismos vivos, metais e ametais podem sofrer biomagnificação, o que significa que suas concentrações aumentam à medida que atingem níveis na cadeia alimentar (Ali, *et al.*, 2019). A combinação da persistência, toxicidade e capacidade de bioacumulação e biomagnificação torna os metais e ametais em um dos maiores desafios para a gestão ambiental e a saúde pública, exigindo

políticas rigorosas e tecnologias eficientes e economicamente viáveis para mitigar seus efeitos. No Brasil, a regulamentação referente ao lançamento de efluentes em corpos hídricos é estabelecida pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2011), conforme disposto na Resolução nº 430/2011 (BRASIL, 2011).

Conforme discutido na próxima seção, o cromo hexavalente é considerado como um dos poluentes mais nocivos à saúde humana, o que justifica o interesse desta dissertação em testar a remoção dessa espécie metálica a partir de meios aquosos.

### **3.2. O Cromo**

O cromo (ou crômio) possui número atômico 24, sendo um elemento de transição localizado no quarto período da tabela periódica e pertencente à família 6. Esse elemento químico, cuja concentração média na crosta terrestre é de 102 mg kg<sup>-1</sup>, foi descoberto pelo químico francês Louis Nicolas Vauquelin, em 1797, e isolado somente em 1854 pelo químico alemão Robert Wilhelm Eberhard von Bunsen (Bettencourt & Moreschi, 2007; Da Luz & Lins, 2008).

Quando em seu número de oxidação zero, o cromo é cinza, brilhante e inodoro. O cromo tem vários estados de oxidação, sendo o Cr(III) e Cr(VI) os mais comuns em soluções aquosas. O cromo trivalente apresenta a maior estabilidade química, estando esta forma do cromo distribuída principalmente como cromita (FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) na crosta terrestre. A cromita é o único mineral de cromo economicamente viável e constitui a matéria prima base para a metalurgia do cromo (Da Luz & Lins, 2008).

O cromo hexavalente é bastante empregado em um setor da atividade industrial denominado de galvanoplastia, na qual peças à base de ferro e outros materiais são recobertas com camadas metálicas notadamente de cobre, cromo, níquel e zinco. A operacionalização da galvanoplastia se faz mediante o uso de células de eletrólise, nas quais as peças a serem recobertas funcionam como cátodos mergulhados em soluções eletrolíticas contendo sais dos elementos a serem eletrodepositado (Pereira, 2000). Quando o elemento eletrodepositado é o cromo, a prática de galvanoplastia recebe o nome de cromagem, na qual as soluções eletrolíticas contêm sais à base de cromato e ácido sulfúrico. A

cromagem é amplamente difundida, pois, além de conferir alta dureza ao material cromado, proporciona um acabamento com ampla aceitação estética e excelente resistência à corrosão, uma vez que o cromo não reage com umidade, oxigênio ou outros constituintes atmosféricos (Antonetti *et al.*, 2021).

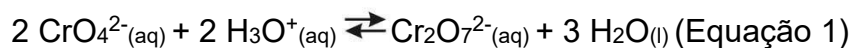
Outra indústria com potencial elevado de emissão de descartes aquosos contendo cromo hexavalente compreende o curtimento do couro. Nos curtumes, peles de animais são embebidas por várias horas em soluções ácidas contendo ácido crômico ( $H_2CrO_4$ ) no intuito de promover ligações cruzadas entre os resíduos de prolina e hidroxiprolina nas moléculas de proteína. Esse processo permite que o couro se transforme em um material endurecido e adequado para a fabricação de calçados, entre outros produtos. O excesso de cromo hexavalente advindo das soluções de  $H_2CrO_4$  é reduzido a cromo trivalente, em tanques secundários contendo sacarose com posterior despejo direto em rios (VanLOON & Duffy, 2018). As atividades de curtimento do couro são consideradas como uma das fontes mais poluentes de ecossistemas aquáticos, visto que esse setor industrial gera, anualmente, cerca de 300 milhões de toneladas de descartes aquosos em todo o mundo (Fseha *et al.*, 2024).

Descartes líquidos ácidos contendo cromo hexavalente também são gerados em laboratórios onde análises por dicromatometria (De Vasconcelos, 2019) e análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO) (Von Sperling, 2011) são realizadas. A dicromatometria é um tipo de análise titulométrica frequente em laboratórios de ensino e pesquisa, bem como em laboratórios destinados a análises de minérios. Por sua vez, as análises de DQO são rotineiras no monitoramento da eficiência de tratamento de esgotos contendo teores elevados de matéria orgânica biodegradável e recalcitrante.

Resíduos contendo Cr(VI) são classificados como perigosos, ou pertencentes à Classe I, conforme a ABNT NBR 10004:2004. A legislação ambiental brasileira estabeleceu limites rigorosos para sua concentração em descartes aquosos. De acordo com a Resolução nº 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o lançamento de Cr(VI) em corpos d'água deve ser rigorosamente controlado, sendo fixado um limite máximo de  $0,1 \text{ mg L}^{-1}$  para o Cr(VI). Esse rigor na classificação ambiental dos resíduos contendo cromo hexavalente se deve à toxicidade muito elevada dessa espécie química para os humanos e outras formas de vida.

O cromo hexavalente é reconhecidamente cancerígeno e mutagênico, causa danos hepáticos e renais, irritação do trato gastrointestinal e deterioração do sistema nervoso central (Assefa *et al.*, 2024; Bayuo *et al.*, 2019). Ao entrar no corpo humano, o Cr (VI) sofre redução metabólica ao seu estado trivalente, que inicia uma série de consequências prejudiciais. O processo toxicológico fundamental causado por essa redução envolve a formação de espécies reativas de oxigênio responsáveis pelo distúrbio do equilíbrio entre a geração de radicais livres no organismo e as defesas antioxidantes do mesmo. Esse desequilíbrio também é observado a partir de espécies reduzidas intermediárias, como o Cr (V) e Cr (IV), que ao reagirem com peróxido de hidrogênio (um produto metabólico encontrado em nossas células), originam espécies reativas de oxigênio (Assefa *et al.*, 2024). Devido a essa potencialidade toxicológica, o cromo hexavalente está entre os dezessete poluentes mais nocivos para a saúde humana (Sinha *et al.*, 2018).

A definição das espécies de cromo hexavalente predominantes em meio aquoso depende fortemente do pH. Assim, em  $\text{pH} > 6$ , o  $\text{CrO}_4^{2-}$  (cromato) predomina, ao passo que  $\text{HCrO}_4^-$  (hidrogenocromato) e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (dicromato) são predominantes em  $\text{pH} < 6,5$ . Por sua vez, em  $\text{pH} < 0,7$ , o ácido crômico ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) prevalece (Fseha *et al.*, 2024). O favorecimento da conversão do cromato em dicromato, à medida que o pH diminui, é evidenciado na equação 1. O  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  é raramente encontrado em ambientes naturais, visto que essa substância se forma somente em valores de  $\text{pH} < 0,7$ . Contudo, em efluentes ácidos, como os discutidos no parágrafo anterior, a maior parte do cromo hexavalente está como  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (Martins, *et al.*, 2015, Aranda-García & Cristiani-Urbina, 2019).

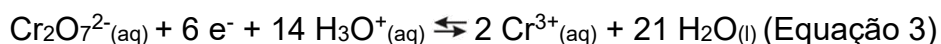


A dependência da interconversão de espécies contendo o cromo hexavalente frente ao pH não apenas determina sua toxicidade e mobilidade nos compartimentos ambientais, mas, também, influencia as estratégias de tratamento de descartes líquidos contendo esse poluente. A manipulação do pH em processos de tratamento de efluentes é, portanto, uma estratégia eficaz para controlar a forma predominante de cromo hexavalente e facilitar a condução de procedimentos capazes de removê-lo.

Além do pH, as condições redox também ditam a forma predominante do cromo hexavalente. A equação 2 estabelece a relação matemática entre pE (antilogaritmo do potencial do meio),  $pE^\circ$  (antilogaritmo do potencial padrão de redução do  $Cr_2O_7^{2-}$  a  $Cr^{3+}$ ), pH do meio e as concentrações molares do cromo trivalente e hexavalente. Quanto mais negativo for o pE, mais redutor o meio, ao passo que o caráter oxidante do meio aumenta à medida que o pE se torna mais positivo (VanLOON & Duffy, 2018).

$$pE = pE^\circ - 1/6 \times \log\left(\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} \times [H_3O^+]^{14}\right) \text{ (Equação 2)}$$

Em sistemas bem aerados, como é o caso de corpos de água natural em contato prolongado com o ar atmosférico, o pE atinge o valor de 14,1. Adotando este valor de pE, conhecendo o  $pE^\circ$  (23,0) para a redução do dicromato a cromo trivalente (Equação 3) e considerando o valor de pH 6,5, que é tipicamente encontrado em águas doces como as águas fluviais, obtém-se a equação 4 (vanLOON & Duffy, 2018).



$$\frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = 1,6 \cdot 10^{-38} \text{ (Equação 4)}$$

Desde que condições de aeração adequadas sejam fornecidas, águas naturais em pH 6,5 ou próximo deste valor (Equação 4) compreendem meios extremamente favoráveis à oxidação do cromo trivalente a cromo hexavalente. Este cenário sugere que a redução do cromo hexavalente em descartes aquosos ácidos (como geralmente ocorre nos curtumes) não é garantia de segurança ambiental, desde que a reoxidação do cromo trivalente é termodinamicamente muito favorável. Considerando essa perspectiva, a próxima seção traz uma análise crítica das modalidades principais de tratamento de descartes aquosas contendo cromo hexavalente.

### 3.3. Tratamento de descartes aquosos contendo cromo hexavalente

Descartes aquosos contendo poluentes iônicos, incluindo os íons do elemento cromo, diferentes procedimentos de tratamento têm sido aplicados. Entre eles, os seguintes se destacam: precipitação química, troca iônica, osmose reversa, processos baseados em eletroquímica e adsorção (incluindo a biossorção), além do emprego de reações redox. A precipitação química, embora possua nível de maturidade técnica e eficiência bastante elevados, apresenta os inconvenientes de produzir quantidades muito expressivas de resíduos secundários e custos consideráveis. Esses resíduos secundários da precipitação química são constituídos por materiais sólidos ou pastosos contendo quantidades elevadas de cromo hexavalente, os quais apresentam difícil manejo e apresentam desafios substanciais quanto a uma disposição final segura (Biswal & Balasubramanian, 2023; Kekes *et al.*, 2021).

Ao contrário da precipitação química, os sistemas de tratamento fundamentados em processos eletroquímicos e de troca iônica geram poucos resíduos secundários. Porém, esses processos ainda não têm maturidade técnica suficiente para uso em larga escala e seus custos operacionais são altos. Por sua vez, a osmose reversa já se consolidou tecnologicamente como uma alternativa eficiente para o tratamento de descartes aquosos com poluentes iônicos. Adicionalmente, essa modalidade de tratamento gera quantidades de resíduos secundários discretas, quando comparadas àquelas oriundas da precipitação química. Contudo, o processo de osmose reversa consome muita energia elétrica e utiliza membranas filtrantes que tornam essa opção de tratamento de descartes aquosos demasiadamente cara (Biswal & Balasubramanian, 2023; Kekes *et al.*, 2021).

Por sua vez, a adsorção é um fenômeno de grande relevância na área de tratamento de efluentes, sendo amplamente estudado e aplicado em diversos contextos industriais. Esse processo consiste na retenção de adsorbatos (moléculas e/ou íons), inicialmente contidos em uma fase líquida ou gasosa, na superfície de um sólido adsorvente. A adsorção destaca-se, em particular, por sua alta eficiência na remoção de uma ampla variedade de poluentes e pela

simplicidade de operação, tornando-a uma modalidade de tratamento de descartes eficiente e de baixo custo. Os sistemas de tratamento adsorptivos também são robustos, pois mantêm sua eficiência mesmo variando parâmetros como temperatura e pH. Adicionalmente, os adsorventes são passíveis de recuperação e possuem custos de aquisição baixos, notadamente quando são de origem natural (argilominerais, biomassas vegetais e microbianas, entre outros) são utilizados (Alomar *et al.*, 2024; Biswal & Balasubramanian, 2023; Tian *et al.*, 2024). A depender da natureza das forças de interação entre o adsorvente e o adsorvato, existem dois tipos de adsorção: física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção).

A adsorção física, ou fisissorção, ocorre principalmente devido a forças intermoleculares de Van der Waals, que são interações fracas e não específicas. Essas forças envolvem interações eletrostáticas, dipolos induzidos e dipolos permanentes, sendo bastante comuns em processos onde não há troca eletrônica significativa entre o adsorvente e o adsorvato. A adsorção física é caracterizada por ser um processo reversível, ou seja, o adsorvato pode ser facilmente removido da superfície do adsorvente com a aplicação de pequenas variações de temperatura ou pressão. (Kekes *et al.*, 2021).

Por outro lado, a adsorção química, ou quimissorção, envolve interações mais fortes e específicas, como a formação de ligações covalentes ou ligações iônicas entre o adsorvente e o adsorvato. Nesse tipo de adsorção, há um compartilhamento ou transferência de elétrons, o que torna o processo irreversível em muitos casos. A quimissorção ocorre em uma única camada, pois cada sítio de adsorção pode formar apenas uma ligação química com o adsorvato. A quimissorção é altamente dependente da afinidade química entre o adsorvente e o adsorvato, o que confere maior seletividade ao processo. Devido às fortes interações químicas envolvidas, a adsorção química é favorecida em temperaturas mais elevadas, pois a energia térmica adicional facilita a ativação dos sítios de adsorção. No entanto, essa forma de adsorção requer maior energia para que o adsorvato seja removido da superfície, o que pode ser um desafio em processos onde a regeneração do adsorvente é necessária.

O processo de adsorção é influenciado por uma série de fatores que afetam a interação entre o adsorvente e o adsorvato. O primeiro deles é a área superficial do adsorvente, que determina a quantidade de sítios disponíveis para

adsorção. Materiais com alta área superficial, como carvão ativado e materiais porosos, são amplamente utilizados devido à sua capacidade de oferecer uma maior superfície para a interação com o adsorvato. O pH da solução é outro fator crítico, especialmente no caso de remoção de íons metálicos, como as formas aniônicas de cromo hexavalente. Como discutido previamente, essa espécie química assume diferentes formas à medida que o pH é alterado.

Apesar das características desejáveis descritas no parágrafo anterior, a simples transferência do Cr (VI) para as superfícies capazes de adsorvê-lo não é suficiente, dada a toxicidade muito acentuada dessa espécie química. Para uma proposta de tratamento ambientalmente satisfatória, é necessário que a quantidade concentrada de Cr (VI) possa ser transformada em outras espécies químicas menos nocivas ao ambiente e à saúde humana.

Em uma revisão recente, Assefa *et al.*, (2024), compilaram diferentes modalidades de tratamento de descartes aquosos contendo cromo hexavalente. Os trabalhos compilados sobre os processos adsortivos empregaram adsorventes tão variados quanto nanopartículas de óxidos de zinco, carbetos de titânio, passando por biomassa vegetal (cascas de limão e de amendoim). Apesar de eficiências satisfatórias quanto às capacidades adsortivas de Cr (VI), de todos os dezesseis trabalhos revisados por Assefa *et al.*, (2024), apenas cinco deles (Hsini *et al.*, 2021; N. Li *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2021), constataram a redução do Cr (VI) a Cr (III). A maioria desses cinco trabalhos, nos quais o Cr (VI) foi reduzido para Cr (III), empregou adsorventes funcionalizados que passaram por algum procedimento de obtenção. Portanto, esses adsorventes necessitaram de reagentes, tempo e energia para sua síntese.

De forma inédita, a presente dissertação investigou o uso de vermicomposto (húmus de minhoca), um substrato natural, para descontaminar Cr (VI) de meios aquosos. Como amplamente reportado na literatura (Barbosa *et al.*, 2018; Pereira *et al.*, 2014; Pereira & Arruda, 2003; Singh & Kaur, 2015), o vermicomposto é um material com teores apreciáveis de ácidos fúlvicos, que são uma classe da matéria orgânica húmica solúvel em meio aquoso independentemente de seu pH. Em meio ácido, os ácidos fúlvicos provenientes do vermicomposto atuam como agentes redutores do cromo hexavalente. Portanto, esta dissertação foi desenvolvida considerando a ocorrência concomitante da adsorção e da redução do Cr (VI).

Os resultados dos testes adsorptivos realizados durante esta dissertação não foram tratados matematicamente no intuito de obter parâmetros termodinâmicos como a capacidade máxima adsorptiva e a energia de ligação. Esses tratamentos matemáticos (Langmuir e Freundlich, por exemplo) não foram empregados porque eles requerem a prevalência absoluta de processos adsorptivos durante a realização dos experimentos e, como discutido no parágrafo anterior, a redução do cromo hexavalente compete de forma intensa com a sua adsorção.

Deve-se ressaltar que a literatura reporta trabalhos (AL-Othman *et al.*, 2012; Bouchemal *et al.*, 2023; Li *et al.*, 2022) que usaram materiais de origem natural (casca de amendoim) para adsorver cromo hexavalente sem que houvesse a competição de reações de redução. Nesses trabalhos, as cascas de amendoim foram intensamente lavadas com água a fim de remover todas as suas impurezas orgânicas. Na presente dissertação, a lavagem do vermicomposto com água não foi realizada porque a intenção deste trabalho contemplou a vertente redutora das substâncias orgânicas redutoras.

Na próxima seção, discute-se como as propriedades estruturais e químicas do vermicomposto atuam tanto nos processos adsorptivos quanto nos processos de redução do Cr (VI).

### **3.4. O vermicomposto**

O vermicomposto é um substrato natural obtido quando minhocas (*Eisenia foetida*, *Lumbricus terrestris* e *Lumbricus rubellus*, notadamente) ingerem, metabolizam e excretam matéria orgânica de diferentes origens. No trato digestivo desses animais, micro-organismos fragmentam moléculas de compostos orgânicos (proteínas, carboidratos, lipídios, entre outros) e os fragmentos resultantes são recombinados aleatoriamente. A referida recombinação origina as substâncias húmicas, cuja complexidade molecular elevadíssima conduz a estruturas sem nenhuma semelhança com as moléculas precursoras. O processo de humificação prossegue após a excreção das minhocas, quando os excrementos (coprólitos) são maturados ao ar livre (Castellini *et al.*, 2024; Jordão *et al.*, 2009; Pereira *et al.*, 2014).

As substâncias húmicas são divididas em três grupos de acordo com sua solubilidade em meio aquoso frente a mudanças no pH (Rosa *et al.*, 2000). Assim, as huminas são pouquíssimo solúveis na faixa de pH de zero a quatorze, ao passo que os ácidos fúlvicos se solubilizam em toda essa faixa de pH. Por sua vez, os ácidos húmicos apresentam solubilidade intermediária de tal forma que podem ser precipitados em  $\text{pH} < 2$  (Jones & Bryan, 1998). As substâncias húmicas possuem uma complexidade estrutural tão elevada que é altamente improvável que existam duas moléculas idênticas na natureza (Stevenson, 1994). Portanto, deve-se ressaltar que cada um desses três grupos de substâncias húmicas engloba milhares ou milhões de compostos estruturalmente diferentes, mas com semelhanças quanto ao critério de solubilidade.

Conforme discutido previamente nesta Fundamentação Teórica, os principais descartes industriais e laboratoriais contendo cromo hexavalente são fortemente ácidos. Assim, a proposta desta dissertação de usar vermicomposto para remover Cr (VI) de meios aquosos foi conduzida sob condições de acidez acentuada ( $\text{pH} 1$  e  $2$ ). Nessas condições, os ácidos húmicos não se solubilizam e não migram das partículas de vermicomposto para a fase aquosa das soluções teste. Dessa forma, os ácidos fúlvicos tornam-se os responsáveis pela interação com o cromo hexavalente no sentido de reduzi-lo nos sobrenadantes das soluções teste. Por outro lado, as moléculas de ácido húmico, que permanecem nas partículas de vermicomposto, tendem a adquirir cargas elétricas positivas em  $\text{pH} 1$  e  $2$ , contribuindo para a adsorção eletrostática dos ânions  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

A insolubilidade alta das huminas se deve aos teores acentuados de carbono, ao passo que a solubilidade elevada dos ácidos húmicos pode ser explicada pelo decréscimo do teor de carbono e aumento na quantidade de grupamentos químicos com os átomos de nitrogênio e oxigênio, os quais apresentam caráter hidrofílico. Os ácidos húmicos possuem teores intermediários de carbono, nitrogênio e oxigênio conforme indicado nas seguintes faixas: carbono (45 a 65%,  $\text{m m}^{-1}$ ), nitrogênio (2 a 6%,  $\text{m m}^{-1}$ ) e oxigênio (30 a 48%,  $\text{m m}^{-1}$ ) (LANDGRAF *et al.*, 1999).

Além da parte orgânica, enriquecida com substâncias húmicas, a matriz do vermicomposto também possui muitos minerais, a exemplo de óxidos e

aluminossilicatos. A presença desses minerais é explicada pelo fato de solos serem um dos insumos utilizados nos canteiros de vermicompostagem. Isto significa que massas variáveis de solos dos mais variados tipos são comumente adicionadas conjuntamente com a matéria orgânica e essa mistura é ingerida pelas minhocas (Pereira, 2000). À semelhança das moléculas de ácido húmico positivamente carregadas no vermicomposto, as superfícies dos minerais também adquirem cargas elétricas positivas em meios com pH 1 ou 2. Portanto, a presença de minerais nas partículas de vermicomposto apresenta potencial para atrair e adsorver eletrostaticamente os ânions  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. Equipamentos e Reagentes

Os equipamentos, reagentes e materiais utilizados nesta dissertação estão descritos na Tabela 1.

Tabela 1: Descrição dos equipamentos, reagentes e materiais utilizados durante o desenvolvimento desta dissertação.

EQUIPAMENTO	MARCA	MODELO	PROCEDÊNCIA
Microscópio eletrônico de varredura	Jeol	JSM-6610LV	Japão
Difratômetro de Raios-X	Shimadzu	XRD-6000	Japão
Espectrofotômetro de absorção molecular no infravermelho	PerkinElmer	Spectrum TWO	EUA
Analizador termogravimétrico	Shimadzu	DTG 60H	Japão
Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS	Kasvi	K37-UVVis	Brasil
Espectrofotômetro de absorção molecular UV-VIS com arranjo de diodos	Shimadzu	UV2600	Japão
Balança analítica	Mettler Toledo	ME 104/A	EUA
Estufa	De Leo	DL SE 42L	Brasil
Mesa Agitadora	Quimis	Q225M22	Brasil
Purificador de água	Gehaka	Master P & D	Brasil
Fita de pH	Merck	----	Alemanha
Ácido sulfúrico P.A. <sup>1</sup>	Merck	----	Alemanha
1,5-Difenilcarbazida P.A. <sup>2</sup>	Neon	----	Brasil
Anidro ftálico P.S. <sup>3</sup>	Êxodo Científica	----	Brasil
Dicromato de potássio	Vetec	----	Brasil
Etanol P.A. <sup>4</sup>	Synth	----	Brasil
Papel de filtro quantitativo (Faixa azul)	Química Moderna	----	Brasil

<sup>1</sup>Pureza  $\geq 98\%$  (m m<sup>-1</sup>). <sup>2</sup>Pureza  $\geq 99,95\%$  (m m<sup>-1</sup>). <sup>3</sup>Pureza  $\geq 99,85\%$  (m m<sup>-1</sup>). <sup>4</sup>Pureza  $\geq 99,5\%$  (m m<sup>-1</sup>).

## **4.2. Procedimentos**

Exceto quando especificado o contrário, os procedimentos descritos a partir da seção 4.2.2 foram realizados nos laboratórios do Programa de Pós-graduação em Química Aplicada do Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Campus I, da Universidade do Estado da Bahia.

### **4.2.1. Obtenção e preparo do vermicomposto**

O vermicomposto utilizado nesta dissertação foi o da marca AllGarden (procedência de São Paulo), o qual adquirido no comércio local da cidade do Salvador-BA, em uma loja de produtos para floricultura.

A massa adquirida de vermicomposto foi de aproximadamente um quilograma, a qual foi submetida a secagem em estufa a 70°C, durante quatro dias, visando a remoção de toda a umidade residual. Após a secagem, o vermicomposto foi tamisado, utilizando peneiras de aço inoxidável, nas granulometrias de 0,177 mm (80 Mesh) e 0,074 mm (200 Mesh), armazenados em frascos plásticos devidamente tampados e acondicionados em dessecador. Antes de peneirar a amostra de vermicomposto em ambas as malhas, essa amostra foi triturada manualmente utilizando um pistilo e almofariz de porcelana, para auxiliar no processo de tamisação.

### **4.2.2. Caracterização físico-química do vermicomposto**

As análises descritas nesta seção foram realizadas com o vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm.

As análises por microscopia eletrônica de varredura - MEV das amostras de vermicomposto foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica – LAMUNE, do Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia. Para tais análises, as amostras foram recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando o dispositivo Denton Vacuum – Deskv, operando em condições de vácuo (0,06 a 0,08 mmHg). O microscópio eletrônico de varredura foi operado numa voltagem de aceleração e numa distância do sensor à amostra de 10 kV e 10 mm, respectivamente.

O mesmo microscópio eletrônico de varredura, que foi usado para as análises de MEV, foi também empregado para realizar as análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (Sigla EDS, em Inglês). Adotou-se uma escala de 1000X para a obtenção das imagens e dos espectros quantitativos da composição, que foram processados no software AZtec.

As análises termogravimétricas foram realizadas sob atmosfera de ar sintético, a uma taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e na faixa de temperatura de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Os difratogramas de Raios X foram obtidos após exposição das amostras de vermicomposto a um feixe de Raios X, usando radiação  $K_{\alpha 1}$  para cobre (comprimento de onda de  $1,5420\text{ \AA}$ ), com filtro níquel para  $K_{\alpha 2}$ . O difratômetro de Raios X operou com voltagem de  $40\text{ kV}$  e corrente de  $30\text{ mA}$ . A faixa de ângulo  $2\Theta$  foi de  $5^{\circ}$  a  $50^{\circ}$  com velocidade de varredura de  $2^{\circ}\text{ min}^{-1}$ .

Para as análises por espectroscopia de absorção molecular no infravermelho com transformada de Fourier e reflectância atenuada (Sigla ATR FTIR, em Inglês), partículas das amostras foram posicionadas no porta-amostra, prosseguindo-se a varredura espectral na faixa de  $4000$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.2.3. Teste da capacidade do vermicomposto em alterar o pH do meio**

Esses testes foram realizados com o objetivo de verificar se o contato entre o vermicomposto e soluções aquosas de ácido sulfúrico a pH 1 e pH 2 provocaria alterações no pH do sobrenadante após diferentes tempos de agitação mecânica. Essa etapa foi fundamental para determinar se o pH se manteria estável ou sofreria variações durante a agitação, uma vez que o pH do meio influencia diretamente a prevalência de determinadas espécies de cromo hexavalente em detrimento de outras.

Para a realização desta parte experimental, a erlenmeyers de  $250\text{ mL}$  contendo  $50\text{ mg}$  de vermicomposto nas granulometrias de  $0,177\text{ mm}$  e  $0,074\text{ mm}$ , foram adicionados  $50,00\text{ mL}$  de solução aquosa de ácido sulfúrico em pH 1 e pH 2. Em seguida, prosseguiu-se com agitação mecânica por 5 e 60 minutos em mesa agitadora a uma velocidade de  $200\text{ rpm}$ . Após as agitações mecânicas,

os conteúdos dos erlenmeyers foram filtrados em papel de filtro quantitativo e, nos filtrados, foram mergulhadas fitas medidoras de pH.

#### **4.2.4. Obtenção dos espectros de absorção dos diferentes meios aquosos utilizados nesta dissertação**

Nesta parte experimental, varreduras espectrais de 200 a 800 nm foram realizadas em três meios aquosos: 1) solução de Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>; 2) soluções obtidas da agitação mecânica de 50 mg de vermicomposto (0,177 mm e 0,074 mm) com soluções de ácido sulfúrico, em pH 1 e pH 2, durante 5, 10, 40 e 60 minutos, e subsequente filtração em papel de filtro quantitativo e 3) sobrenadantes obtidos da agitação mecânica do vermicomposto (0,177 mm e 0,074 mm) com soluções de Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> em meio de ácido sulfúrico, em pH 1 e pH 2, durante 5, 10, 40 e 60 minutos, com posterior filtração usando papel de filtro quantitativo. Em cada um dos meios aquosos descritos acima, a varredura espectral foi realizada em triplicata.

As varreduras espectrais objetivaram avaliar se os compostos solúveis extraídos do vermicomposto seriam capazes de ocasionar deslocamentos hipsocrômicos ou batocrômicos das espécies de cromo hexavalente.

#### **4.2.5. Avaliação da capacidade da fração solubilizada do vermicomposto em reduzir o cromo hexavalente**

O objetivo desta parte experimental foi o de avaliar a remoção do Cr (VI) da fase aquosa (solução) exclusivamente pelo consumo dessa espécie química por agentes redutores solubilizados do vermicomposto. Portanto, os experimentos descritos abaixo foram planejados no sentido de evitar o contato entre as partículas de vermicomposto e o cromo hexavalente.

Para a realização desta parte experimental (todas as análises feitas em triplicata), a erlenmeyers contendo 50 mg de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, foram adicionados 50,00 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico em pH 1. Esses erlenmeyers foram submetidos à agitação mecânica (200 rpm) durante 5, 10, 40 e 60 minutos para as partículas de

vermicomposto a 0,177m e 5, 10 e 60 minutos para as partículas de vermicomposto a 0,074 mm.

Após as agitações nos diferentes tempos, os sobrenadantes foram filtrados em papel de filtro quantitativo. O filtrado obtido de cada erlenmeyer foi dividido em duas frações. Na primeira fração, foram misturados 0,10 mL de ácido sulfúrico em pH 1 e 9,90 mL do filtrado, constituindo o branco analítico desses experimentos. Na segunda fração, foram adicionados 0,10 mL de solução de dicromato ( $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 9,90 mL do filtrado, resultando em uma solução de dicromato de  $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , que corresponde a uma concentração de Cr (VI) de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Esta concentração de Cr (VI) foi recomendada por Owalude & Tella (2016). Ambas as frações foram deixadas em repouso por um tempo equivalente ao da agitação a que as partículas de vermicomposto foram submetidas (10, 20, 40 e 60 minutos para a granulometria de 0,177 mm e 5, 10 e 60 minutos para a granulometria de 0,074 mm). Após os diferentes tempos de repouso, ambas as frações e a solução inicial de dicromato ( $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , ou  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em cromo hexavalente) foram submetidas a análises espectrofotométricas em comprimento de onda de 350 nm. Este comprimento de onda foi estabelecido como o mais adequado a partir de um teste preliminar de varredura espectral realizado em nosso grupo de pesquisa.

A Tabela 2 contém informações sobre as frações e a solução de cromo hexavalente descritas acima.

Tabela 2: Descrição dos meios aquosos analisados

<b>Meio aquoso</b>	<b>Descrição</b>
<i>Fração 1</i>	0,10 mL de ácido sulfúrico em pH 1 e 9,90 mL do filtrado.
<i>Fração 2</i>	0,10 mL de solução de dicromato ( $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) e 9,90 mL do filtrado.
<i>Solução de cromo hexavalente inicial (preparada a partir do <math>K_2Cr_2O_7</math>)</i>	Solução de dicromato de potássio a $1,1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , ou solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Para calcular as porcentagens de decréscimo das absorvâncias em 350 nm, utilizou-se a equação 5.

$$\% \text{Decréscimo} = \left( \frac{\text{Absorvância (fração 1+solução inicial)} - \text{Absorvância da fração 2}}{\text{Absorvância (fração 1+solução inicial)}} \right) \times 100$$

(Equação 5)

Para o preparo das soluções de dicromato de potássio usadas nos procedimentos descritas nesta seção e nas seguintes, o sal  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  foi submetido à secagem em estufa a  $110\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas. Posteriormente, o sal foi armazenado em dessecador.

#### **4.2.6. Avaliação da capacidade das partículas do vermicomposto em adsorver o cromo hexavalente**

O objetivo desta parte experimental foi o de avaliar a remoção do Cr (VI) exclusivamente pela adsorção dessa espécie química. Portanto, ao contrário do item 4.2.4, os experimentos descritos abaixo foram planejados no sentido de promover o contato entre as partículas de vermicomposto e o cromo hexavalente. Para a realização desta parte experimental (todas as análises feitas em cinco réplicas), duas etapas foram necessárias.

##### **4.2.6.1. Primeira etapa**

Nesta primeira etapa, o objetivo foi o de quantificar a porcentagem de Cr (VI) removido pela redução dessa espécie química por agentes redutores extraídos do vermicomposto. Para tanto, a erlenmeyers de 250 mL contendo 50 mg de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, foram adicionados 50,00 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico em pH 1. Esses erlenmeyers foram submetidos à agitação mecânica (200 rpm) durante 60 minutos. Esta agitação mecânica teve, como objetivo, extrair da superfície das partículas de vermicomposto, substâncias capazes de reduzir o Cr (VI).

Após os 60 minutos de agitação mecânica, todos os sobrenadantes foram filtrados em papel de filtro quantitativo. O filtrado (contendo substâncias capazes de reduzir o cromo hexavalente) obtido de cada erlenmeyer foi utilizado em dois

procedimentos. No primeiro procedimento (Fração 1), 9,90 mL de filtrado foram misturados com 0,10 mL de ácido sulfúrico em pH 1, constituindo o branco analítico dos experimentos desta primeira etapa.

O segundo procedimento (Fração 2) consistiu em misturar 0,10 mL de solução de dicromato ( $1,1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), ou  $2,2 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de Cr (VI), com 9,90 mL do filtrado, resultando em uma solução de Cr (VI) de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Essas soluções foram deixadas em repouso por 60 minutos. Após esses 60 minutos, ambas as frações foram submetidas a análises espectrofotométricas em 350 nm. Paralelamente, uma solução de Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  também foi analisada por espectrofotometria de absorção molecular em 350 nm.

As soluções obtidas em ambos os procedimentos (segundo e terceiro parágrafos da seção 4.2.6.1) foram deixadas em repouso por 60 minutos para garantir que a redução do Cr (VI), pelas substâncias extraídas do vermicomposto, ocorresse no mesmo tempo dos experimentos realizados na segunda etapa (seção 4.2.6.2). Assim, foi possível estabelecer uma análise comparativa dos resultados desta primeira etapa (referente à remoção do cromo hexavalente somente via redução) com aqueles da segunda etapa (referente à remoção do cromo hexavalente pelas vias redutivas e adsorptivas).

O decréscimo da absorbância do Cr (VI) devido à redução dessa espécie química, nesta primeira etapa, foi calculado pela equação 5.

Embora o cálculo da porcentagem de remoção do Cr (VI), devido a processos redox, tenha sido contemplado na seção 4.2.4, ele foi repetido nesta primeira etapa. O motivo foi o de assegurar maior homogeneidade das condições experimentais, visto que os procedimentos da seção 4.2.4 foram realizados semanas antes dos procedimentos desta seção 4.2.6.1.

#### **4.2.6.2. Segunda etapa**

Nesta segunda etapa, o objetivo foi o de quantificar a porcentagem de remoção total (redução + adsorção) de Cr (VI). Para tanto, a erlenmeyers contendo 50 mg de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, foram adicionados 50,00 mL de solução aquosa de Cr (VI) na concentração de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em meio de ácido sulfúrico em pH 1. Esses erlenmeyers foram mecanicamente agitados por 60 minutos a 200 rpm. Após as agitações

mecânicas, todos os sobrenadantes foram filtrados em papel de filtro quantitativo e submetidos à análise espectrofotométrica em 350 nm.

Os brancos analíticos desta segunda etapa foram os mesmos descritos na primeira etapa.

Nos experimentos descritos nesta seção, o Cr (VI) esteve em contato tanto com as partículas de vermicomposto quanto com as substâncias redutoras extraídas dessas partículas. Portanto, foi possível quantificar as contribuições dos processos adsorptivos e de redução sobre as porcentagens de decréscimo das absorvâncias de Cr (VI) (Fração 3).

Da porcentagem de decréscimo total (redução + adsorção) das absorvâncias de Cr (VI), que foi obtida nos experimentos descritos nesta seção (4.2.6.2), foi subtraída a porcentagem de decréscimo das absorvâncias de Cr (VI) devida somente à redução dessa espécie química (obtida nos experimentos descritos na seção 4.2.6.1). O resultado dessa subtração foi a porcentagem de decréscimo das absorvâncias de Cr (VI) devida somente aos processos de adsorção no vermicomposto.

#### **4.2.7. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos à agitação mecânica com vermicomposto**

Após as avaliações das porcentagens de decréscimo das absorvâncias de cromo hexavalente descritas nos itens 4.2.4 a 4.2.6, procedeu-se à quantificação das concentrações de Cr (VI) remanescentes nos sobrenadantes. Os procedimentos descritos nesta seção visaram quantificar, separadamente, a remoção de Cr (VI), devida à redução dessa espécie química por substâncias extraídas do vermicomposto (seção 4.2.7.1), mais aquela decorrente da adsorção da mesma sobre as partículas de vermicomposto (seção 4.2.7.2). O método analítico empregado nesta parte experimental foi o da 1,5-difenilcarbazida.

Nesta parte experimental, as concentrações iniciais de Cr (VI) foram de 0,15; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>, consideravelmente menores do que aquela utilizada (2,2x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> ou 11,4 mg L<sup>-1</sup>) nos itens 4.2.4 e 4.2.6. O motivo para adotar concentrações de Cr (VI) de 0,15 a 1,0 mg L<sup>-1</sup> foi devido a dois fatores: 1) o método analítico da 1,5-difenilcarbazida apresenta sensibilidade bem maior do

que a sensibilidade das análises espectrofotométricas de Cr (VI) a 350 nm e 2) a concentração de Cr (VI) de  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> (11,4 mg L<sup>-1</sup>) é demasiadamente superior ao limite máximo estabelecido para esse poluente pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) em descartes aquosos, que é de 0,1 mg L<sup>-1</sup>. Portanto, optou-se por realizar os testes de quantificação das concentrações remanescentes de Cr (VI) em uma situação mais próxima dos descartes aquosos, ou seja, considerando concentrações de Cr (VI) variando de 0,15 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Meios aquosos com a referida concentração de Cr (VI) foram comparativamente avaliados em pH 1 e pH 2.

#### 4.2.7.1. Primeira etapa

A cinco erlenmeyers (cinco réplicas) contendo 50 mg de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, foram adicionados 50,00 mL de solução de ácido sulfúrico em pH 1 e pH 2. Essas misturas foram agitadas mecanicamente (200 rpm) por 60 minutos e filtradas em papel de filtro quantitativo.

Dois procedimentos foram realizados a partir dos filtrados obtidos conforme descrito no parágrafo anterior. O primeiro procedimento (Fração 1) consistiu em misturar 24,75 mL de filtrado com 0,25 mL de solução de ácido sulfúrico em pH 1 e pH 2, mantendo-se em repouso por 60 minutos. Essas soluções constituíram os brancos analíticos do segundo procedimento descrito no parágrafo seguinte.

O segundo procedimento (Fração 2) consistiu em transferir diferentes volumes de solução de Cr (VI) a 100 mg L<sup>-1</sup> (Tabela 3) para balões volumétricos de 25,00 mL, cujos volumes foram aferidos com os filtrados. Ao final, as seguintes concentrações de Cr (VI) foram obtidas: 0,15; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Essas soluções também foram deixadas em repouso por 60 minutos.

Os experimentos relatados nesta seção visaram quantificar o decréscimo nas concentrações de Cr (VI) em decorrência somente da redução dessa espécie química por substâncias extraídas das partículas de vermicomposto, em pH 1 e pH 2.

As soluções obtidas em ambos os procedimentos (descritos no segundo e terceiro parágrafos desta seção) foram deixadas em repouso por 60 minutos

para garantir que a redução do Cr (VI), pelas substâncias extraídas do vermicomposto, ocorresse no decorrer do mesmo tempo dos experimentos realizados na segunda etapa (seção 4.2.7.2). Assim, foi possível estabelecer uma análise comparativa dos resultados da primeira etapa (referente à remoção do cromo hexavalente somente via redução) com aqueles da segunda etapa (referente à remoção do cromo hexavalente pelas vias redutivas e adsortivas).

Tabela 3: Volumes de solução de Cr (VI) a 100 mg L<sup>-1</sup> e de filtrado para a obtenção de soluções com concentrações de Cr (VI) variando de 0,15 a 1,0 mg L<sup>-1</sup>

Volume de solução de Cr (VI) a 100 mg L <sup>-1</sup> (μL)	Volume final de solução de Cr (VI) a 100 mg L <sup>-1</sup> + filtrado (mL)	Volume de filtrado necessário para aferir os 25,00 mL (mL)	Concentração de Cr (VI) obtida (mg L <sup>-1</sup> )
37,50	25,00	24,96*	0,15
100,0	25,00	24,90	0,40
150,0	25,00	24,85	0,60
200,0	25,00	24,80	0,80
250,0	25,00	24,75	1,00

\*Aproximadamente 24,96 mL, visto que, para completar o volume do balão volumétrico de 25,00 mL, torna-se necessário adicionar 0,0025 mL de sobrenadante, além dos 24,96 mL indicados nesta tabela.

#### 4.2.7.2. Segunda etapa

A cinco erlenmeyers (cinco réplicas) contendo 50 mg de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, foram adicionados 50,00 mL de soluções de Cr (VI) nas concentrações de 0,15; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>. Cada uma destas soluções foi testada nos valores de pH 1 e 2. Essas misturas foram agitadas mecanicamente (200 rpm) por 60 minutos e filtradas imediatamente em papel de filtro quantitativo. Os brancos analíticos desta segunda etapa foram os mesmos descritos na primeira etapa.

Nos experimentos descritos nesta seção, o Cr (VI) esteve em contato tanto com as partículas de vermicomposto quanto com as substâncias redutoras

extraídas dessas partículas. Portanto, foi possível quantificar as contribuições dos processos adsorptivos e de redução sobre os decréscimos das concentrações de Cr (VI) (Fração 3).

Do decréscimo nas concentrações de Cr (VI), devido aos processos de redução e adsorção dessa espécie química (seção 4.2.7.2), foi descontado o decréscimo nas concentrações de Cr (VI) devido somente à redução dessa espécie química (seção 4.2.7.1). O resultado desse desconto foi o decréscimo nas concentrações de Cr (VI) devido somente aos processos de adsorção no vermicomposto, segundo a equação 2.

Todas as quantificações das concentrações de Cr (VI) mencionadas nesta seção e na anterior (seção 4.2.7.1) foram realizadas pelo método espectrométrico da 1,5-difenilcarbazida. Em seguida, esses balões volumétricos foram preenchidos conforme descrito abaixo (DENADAI, 2019):

- 1) 2,50 mL de ácido sulfúrico ( $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ );
- 2) 1,25 mL de solução contendo 1,5-difenilcarbazida ( $1000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e anidrido ftálico ( $5000 \text{ mg L}^{-1}$ ) e preparada em etanol P.A.;
- 3) 21,25 mL de filtrado.

Para cada dia de análise, uma nova curva de calibração era construída, na faixa de concentração de  $0,1$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$  em Cr (VI). Para o preparo dos padrões, os passos 1 e 2 descritos acima foram repetidos de forma idêntica. Contudo, o passo 3 diferiu no que se refere à adição de volumes crescentes de solução padrão de Cr (VI) a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  e posterior aferição do balão volumétrico de 25,00 mL com água ultrapura. O branco da curva foi preparado repetindo os passos 1 e 2 descritos acima e completando o volume do balão volumétrico de 25,00 mL com 21,25 mL de água ultrapura.

As amostras, os padrões e o branco da curva foram deixados em repouso por 10 minutos à temperatura ambiente, para garantir a complexação completa do Cr (VI) com a 1,5-difenilcarbazida, evidenciada pelo aparecimento da cor violeta. Posteriormente, os padrões e as amostras foram analisados em comprimento de onda de 540 nm.

Nesta etapa experimental, dez brancos analíticos independentes da curva de calibração foram também analisados no intuito de estimar os limites de

detecção e de quantificação do método analítico adotado, segundo recomendações de PENHA (2017).

#### **4.2.8. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos a diferentes tempos de contato estático com vermicomposto**

Esta parte experimental foi realizada no intuito de avaliar a influência do tempo de contato estático entre soluções aquosas de Cr (VI) a 0,15 mg L<sup>-1</sup> e 0,4 mg L<sup>-1</sup>, em meio de ácido sulfúrico (pH 1), e o vermicomposto. Esta etapa experimental foi crucial para simular condições reais de tratamento de descartes aquosos.

Os procedimentos desta seção foram realizados em cinco réplicas, estando os passos experimentais descritos abaixo:

- 1) 50,00 mL de solução de ácido sulfúrico em pH 1 foram adicionados a 50 e a 100 mg de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm. Esses sistemas foram mecanicamente agitados durante 60 minutos;
- 2) Após a agitação por 60 minutos, os sistemas foram deixados em repouso até a deposição das partículas de vermicomposto e, em seguida, 50 µL de solução de Cr (VI) a 150 mg L<sup>-1</sup> foram adicionados aos 50,00 mL dos sobrenadantes. Este procedimento resultou em sobrenadantes com concentração de Cr (VI) a 0,15 mg L<sup>-1</sup>. Esses sobrenadantes ficaram em repouso por tempos de 60, 120, 240 e 300 minutos, adotando-se três réplicas para cada tempo de repouso;
- 3) Após os diferentes tempos de repouso mencionados no item 2, de cada sobrenadante, foram retiradas alíquotas de 21,25 mL com posterior transferência para um balão volumétrico de 25,00 mL já contendo 1,25 mL de solução de 1,5-difenilcarbazida a 1000 mg L<sup>-1</sup> e anidrido ftálico a 5000 mg L<sup>-1</sup> + 2,50 mL de solução de ácido sulfúrico 1,2 mol L<sup>-1</sup>;
- 4) Em seguida, os itens 2 e 3 foram repetidos só que adicionando, a 50,00 mL dos sobrenadantes resultantes da deposição das partículas de

vermicomposto, 133  $\mu\text{L}$  de solução a 150  $\text{mg L}^{-1}$  de Cr (VI), obtendo-se uma concentração final de Cr (VI) de 0,4  $\text{mg L}^{-1}$ .

- 5) Os brancos analíticos dos experimentos descritos nesta seção foram preparados, repetindo-se os procedimentos descritos nos itens de 1 a 4, com a exceção de que, nos itens 2 e 4, ao invés de se adicionar 50 e 133  $\mu\text{L}$  de solução de Cr (VI) a 150  $\text{mg L}^{-1}$ , foram adicionados 50 e 133  $\mu\text{L}$  de solução de ácido sulfúrico em pH 1;
- 6) Para cada dia de análise, uma nova curva de calibração era construída, na faixa de concentração de 0,1 a 1,0  $\text{mg L}^{-1}$  em Cr (VI). Para o preparo dos padrões e o branco da curva de calibração, adotou-se o mesmo procedimento descrito na seção 4.2.7.2.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização físico-química do vermicomposto

As figuras 1 e 2 referem-se às micrografias eletrônicas de varredura do vermicomposto na granulometria de 0,177 mm, ao passo que as figuras 3 e 4 são micrografias eletrônicas de varredura na granulometria de 0,074 mm.

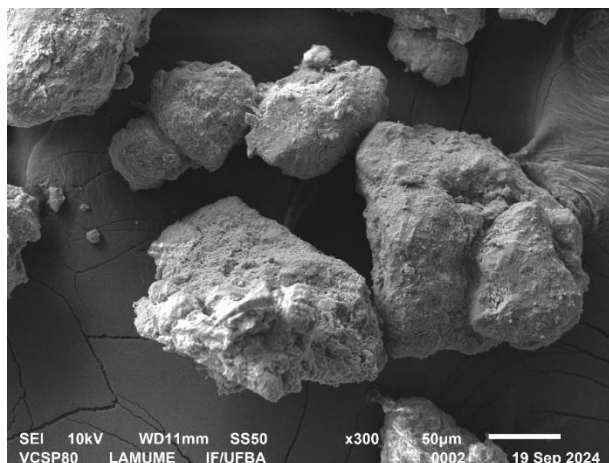


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 300X) do vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.

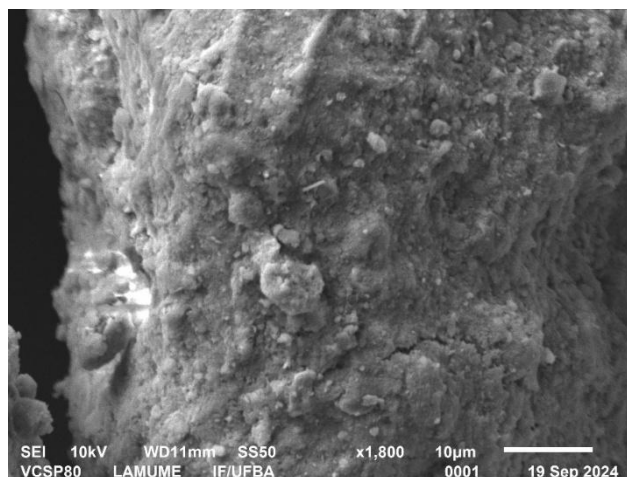


Figura 2: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 1800X) do vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.

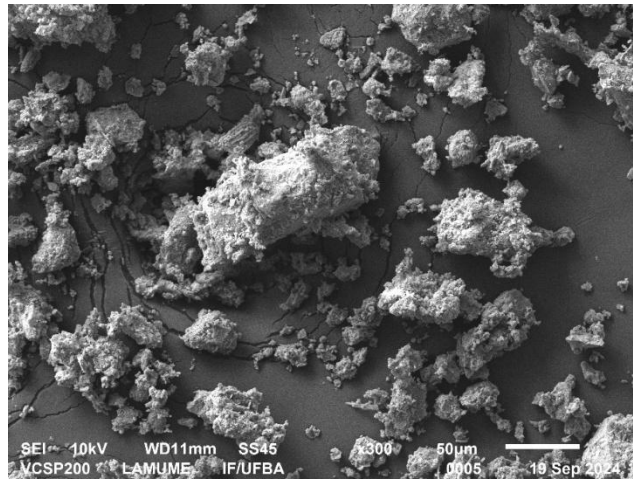


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 300X) do vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.

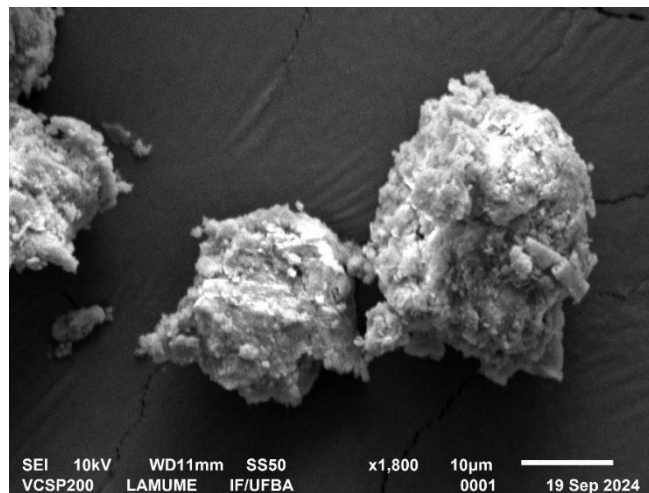


Figura 4: Microscopia eletrônica de varredura (Magnificação de 1800X) do vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.

As figuras 1 e 3, com magnificação de 300X, revelam partículas de vermicomposto (de ambas as granulometrias) com tamanhos e formatos bem distintos. Por sua vez, as figuras 2 e 4, com magnificação de 1800X, detalham partículas de minerais dispersas em matrizes com grau significativo de agregação. Em se tratando do vermicomposto, que é um material bastante enriquecido com matéria orgânica e constituintes de solos, dentre os quais as argilas, é coerente a ocorrência de agregados dada à capacidade cimentante tanto de compostos humificados quanto dos materiais argilosos (vanLOON & Duffy, 2005).

A tabela 4 contém os resultados das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) das amostras de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm.

Tabela 4: Resultados das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) das amostras de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm

Elemento	Porcentagem massa (%)		Porcentagem atômica (%)	
	0,177 mm	0,074 mm	0,177 mm	0,074 mm
Oxigênio	33,36	33,59	61,87	60,45
Alumínio	14,37	14,40	15,80	14,50
Silício	14,31	17,80	15,12	17,23
Potássio	0,55	3,17	0,42	2,20
Titânio	0,80	0,74	0,49	0,42
Ferro	2,03	3,69	1,08	1,80

Os resultados de EDS indicam predominância (porcentagens de massa e atômica) do elemento oxigênio, seguido dos elementos alumínio e silício, considerando ambas as granulometrias. Este achado experimental corrobora o fato de que a composição orgânica do vermicomposto apresenta compostos enriquecidos em oxigênio, destacando-se os ácidos fúlvicos e ácidos húmicos. Conforme discutido na Fundamentação Teórica desta dissertação, esses ácidos possuem quantidades muito apreciáveis de grupamentos químicos oxigenados, a exemplo de hidroxilas alcoólicas e fenólicas, além de carboxilas e grupos cetônicos.

Uma vez que as análises por EDS avaliam semiquantitativamente as camadas superficiais de um sólido, as informações contidas na tabela 4 se tornam ainda mais coerentes, visto que as substâncias húmicas são tridimensionalmente arranjadas de modo a ter suas partes hidrofóbicas orientadas para o centro da estrutura molecular, ao passo que as partes periféricas (superficiais) dessas substâncias são ocupadas por estruturas hidrofílicas, sendo muitas delas oxigenadas, conforme afirmado previamente.

As maiores porcentagens de oxigênio na superfície do vermicomposto também são devidas à contribuição dos compostos inorgânicos presentes em sua composição, incluindo, majoritariamente, os óxidos. Os referidos compostos inorgânicos são oriundos dos solos empregados na produção do vermicomposto.

Dentre as treze classes de solos brasileiros, os Latossolos correspondem por 39% (Teixeira *et al.*, 2007), sendo este tipo de solo também o predominante (39,13%) no município paulista de Jaguariúna (EMBRAPA, 1997), onde o vermicomposto utilizado nesta dissertação foi produzido. No referido município, os Latossolos encontrados são os Vermelho-Amarelos, os Vermelho-Escuros e os Roxos (Oliveira *et al.*, 1979; Bognola *et al.*, 1997; Embrapa, 1997).

Os Latossolos são caracterizados por perfis profundos com boas condições de drenagem (lixiviação alta), teores de matéria orgânica menor que 2% ( $\text{m m}^{-1}$ ), estágio acentuado de intemperismo e, conseqüentemente, teores elevados de óxidos refratários (resistentes à decomposição química), destacando-se aqueles de alumínio, silício e ferro (Lepsch, 2022). As denominações vermelho-amarelos, vermelho-escuros e roxos se referem aos tipos de óxidos de ferro predominantes. Assim, os sesquióxidos de ferro e óxidos de ferro (hematita) não hidratados são responsáveis pela cor vermelha, ao passo que a cor amarela é devida à presença mais acentuada de goethita, um óxido de ferro hidratado. Por sua vez, a cor roxa se deve a teores de hematita bem mais expressivos ao ponto de serem atraídos por um ímã (Embrapa, 1997)

Além dos Latossolos, os solos podzólicos (Podzois) Vermelho-Amarelos e Vermelho-Escuros, os Litossolos e os solos hidromórficos recobrem o território de Jaguariúna (Embrapa, 1997).

Os Podzois, ao contrário dos Latossolos, têm teores de matéria orgânica variando de médio a alto e conteúdos baixos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (< 15 decagrama por quilograma) e de  $\text{TiO}_2$  (< 1,7 decagrama por quilograma). As causas das cores desses Podzois são as mesmas previamente discutidas para os Latossolos (Embrapa, 1997).

Os Litossolos são caracterizados pela presença marcante de minerais primários menos resistentes ao intemperismo químico. As partículas desses solos tendem a ser saturadas com cátions  $\text{Al}^{3+}$  (Embrapa, 1997).

Os solos hidromórficos são formados pelo acúmulo de partículas de sedimentos, que se depositam ao longo dos séculos e milênios em áreas do

terreno com condições de drenagem muito ruins ou praticamente inexistentes. Em decorrência desse processo de formação, os solos hidromórficos podem apresentar composições químicas muito diversas, em função da diversidade elevada das partículas de rochas, minerais e matéria orgânica que se sedimentam (EMBRAPA, 1997).

Frente ao exposto acima, o ingrediente solo (empregado no processo de vermicompostagem), além de justificar a prevalência do oxigênio na superfície do vermicomposto, justifica, também, a presença dos elementos alumínio, silício, ferro e titânio. Como os solos são a camada mais externa da crosta terrestre e essa crosta tem uma abundância maior de alumínio e silício em relação aos elementos ferro e titânio, é natural que a discrepância elevada entre esses dois grupos de elementos químicos também seja observada na tabela 4. Quanto ao potássio, sua presença no vermicomposto também é advinda dos solos, notadamente devido ao mineral feldspato, cuja composição química é rica no referido elemento metálico (Teixeira *et al.*, 2007).

Conforme listado na tabela 4, as porcentagens de massa e atômica dos elementos Al, Fe, K, O, Si e Ti foram similares entre as amostras de vermicomposto de ambas as granulometrias (0,177 mm e 0,074 mm) para oxigênio, alumínio e titânio. Já para os elementos silício, ferro e, notadamente potássio, essas porcentagens para a granulometria de 0,074 mm foram maiores. Isto sugere que a moagem do vermicomposto, para facilitar a passagem pela peneira de 0,074 mm, expôs, mais intensamente, frações dos elementos silício, ferro e potássio.

As figuras 5 e 6 são as curvas termogravimétricas do vermicomposto a 0,177 mm e 0,074 mm, respectivamente. Identifica-se perda apreciável de massa até 600 °C, quando há uma estabilização até próximo de 1000 °C. A massa termicamente estável se refere a compostos, cujos pontos de fusão são bem elevados. Os dados de EDS (Tabela 4), listando a predominância de oxigênio, alumínio e silício e, em menor escala, de ferro e titânio, associam a estabilidade térmica do vermicomposto (a partir de 600°C) aos óxidos desses elementos.

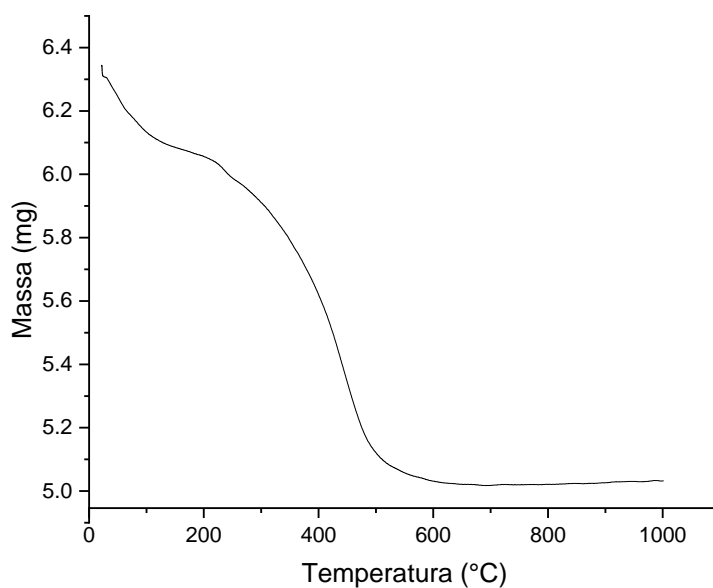


Figura 5: Curva termogravimétrica da amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.

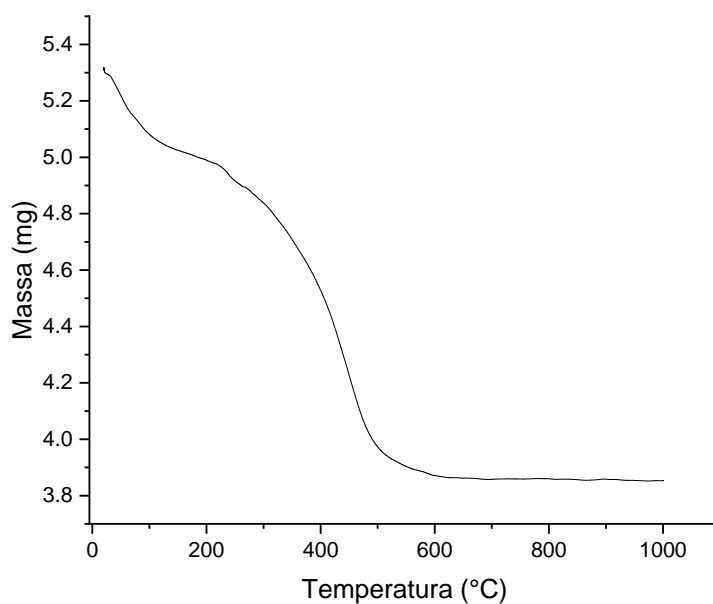


Figura 6: Curva termogravimétrica da amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.

Por sua vez, as perdas de massa acentuadas antes de 600 °C são devidas à volatilização e/ou decomposição térmica de compostos orgânicos (húmicos, notadamente e, possivelmente, alguns carbonatos).

Os teores de matéria volátil e/ou termicamente instável (matéria orgânica + carbonato), para ambas as granulometrias, foram calculadas pela subtração entre as massas iniciais de vermicomposto pelas massas registradas no início das estabilizações de massa, a partir de 600 °C. Assim, para o vermicomposto na granulometria de 0,177 mm, do início do aquecimento até a estabilização de massa, houve um decréscimo de massa igual a 1,31 mg, correspondendo a uma porcentagem de 20,7% ( $\text{m m}^{-1}$ ) da massa inicial. Para o vermicomposto na granulometria de 0,074 mm, a perda de massa foi de 1,44 mg, do início do aquecimento até a estabilização de massa. Essa perda de 1,44 mg corresponde a 27,1% ( $\text{m m}^{-1}$ ) da massa inicial.

Embora as curvas termogravimétricas nas figuras 5 e 6 sejam referentes ao vermicomposto de mesma procedência e lote, as granulometrias são diferentes. Isto é esperado, visto que partículas com menor tamanho tiveram área de contato maior com a atmosfera de ar sintético do analisador termogravimétrico. Portanto, o vermicomposto na granulometria de 0,074 mm (Figura 6), apresentou uma perda de massa (27,1%,  $\text{m m}^{-1}$ ) maior do que a observada (20,7%,  $\text{m m}^{-1}$ ) para o vermicomposto na granulometria de 0,177 mm (Figura 5).

Comparativamente, os teores de matéria volátil e/ou termicamente instável (matéria orgânica + carbonatos) do vermicomposto empregado nesta dissertação foram próximos àquele encontrado (27,0  $\text{m m}^{-1}$ ) para uma amostra de vermicomposto também produzido no Estado de São Paulo (Pereira & Arruda, 2003). Por outro lado, quando comparado a duas amostras de vermicompostos provenientes do Estado de Minas Gerais, com teores de matéria volátil e/ou termicamente instável de 41,2% e 53,5% ( $\text{m m}^{-1}$ ) (Pereira & Arruda, 2003), percebe-se que o vermicomposto utilizado nesta dissertação apresenta-se bem menos enriquecido em relação a esse tipo de componente estrutural. Por sua vez, o trabalho realizado por Pereira *et al.*, (2014), evidenciou ainda mais a discrepância entre o vermicomposto desta dissertação e quatro outras amostras produzidas nos Estados da Bahia (BA), Espírito Santo (ES), Minas Gerais (MG) e São Paulo (SP). Para essas amostras, os teores de matéria volátil e/ou termicamente instável foram de: 84,5%, 74,2%, 70,0% e 89,6% ( $\text{m m}^{-1}$ ) para as amostras BA, ES, MG e SP, respectivamente.

As discrepâncias explicitadas no parágrafo anterior refletem uma característica inerente do vermicomposto, que é sua grande heterogeneidade física e química. Essa composição heterogênea é devida, principalmente, à diversidade que a matéria-prima (diferentes tipos de solos e de matéria orgânica) e as condições de produção (temperatura e espécie de minhoca) possuem.

Os difratogramas de Raios X do vermicomposto, empregado nesta dissertação, nas granulometrias de 0,074 mm (Figura 7) e 0,177 mm (Figura 8), indicam picos oriundos de estruturas cristalinas associadas a minerais tipicamente encontrados em solos brasileiros com uma predominância bem evidenciada do quartzo ( $\text{SiO}_2$ ). Identifica-se, também, o mineral argiloso caulinita, cuja fórmula é  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . Portanto, as análises por difração de Raios X reforçam todas as discussões previamente realizadas para os resultados das análises por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS) e termogravimetria. Embora as análises por EDS (Tabela 4) tenham indicado a presença de ferro, os difratogramas de Raios X não acusaram a presença dos óxidos de ferro, a despeito da presença marcante desses óxidos em solos brasileiros, que foram utilizados na produção do vermicomposto considerado nesta dissertação. Isto indica que os óxidos de ferro na composição do vermicomposto estão em um estado amorfo (não cristalino), o qual não geram sinais por difração de Raios X.

O difratograma de Raios-X da figura 8 foi obtido a partir de partículas de vermicomposto maiores (0,177 mm), o que pode dificultar a orientação aleatória dos cristalitos e originar picos de difração com alterações em relação aos picos obtidos da análise da mesma amostra, porém, com partículas menores (PENHA, 2017). Esta observação justifica as diferenças entre as figuras 7 e 8, embora ambas tenham perfis muito característicos da presença de estruturas com alta cristalinidade. Ao contrário dos picos do difratograma da figura 7, o da figura 8 não tem atribuições associando os picos a minerais específicos. Isto ocorreu, porque a amostra, que originou o difratograma da figura 7, veio da amostra que deu origem do difratograma da figura 8, mediante a trituração da mesma. Portanto, todas as estruturas minerais presentes na figura 7 são esperadas na figura 8, à exceção do mineral argiloso caulinita, cujas partículas já possuem, naturalmente, tamanhos inferiores a 0,002 mm.

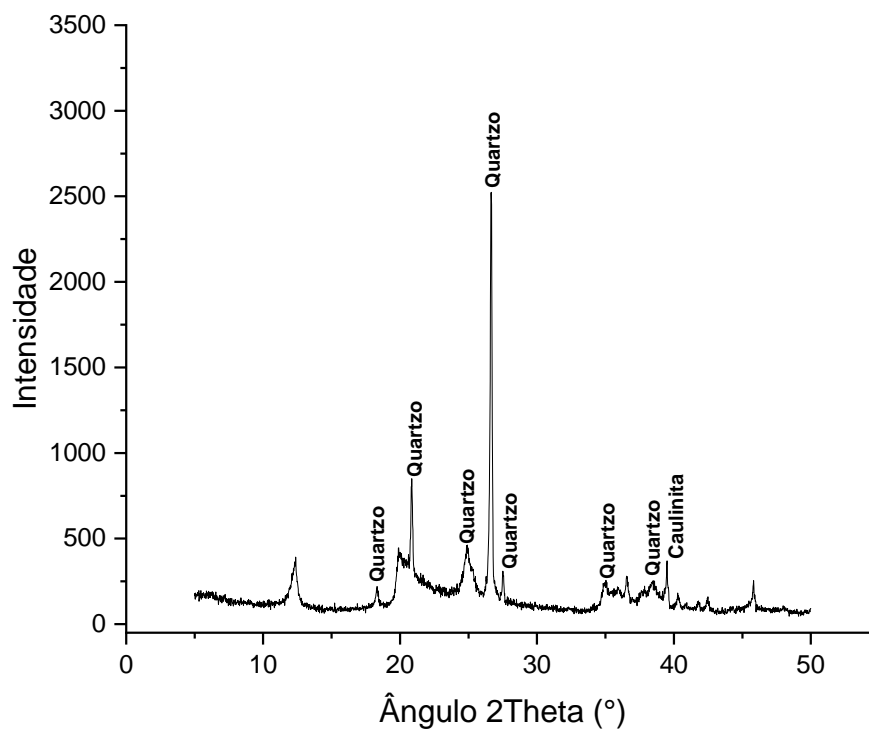


Figura 7: Difratoograma de Raios X para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.

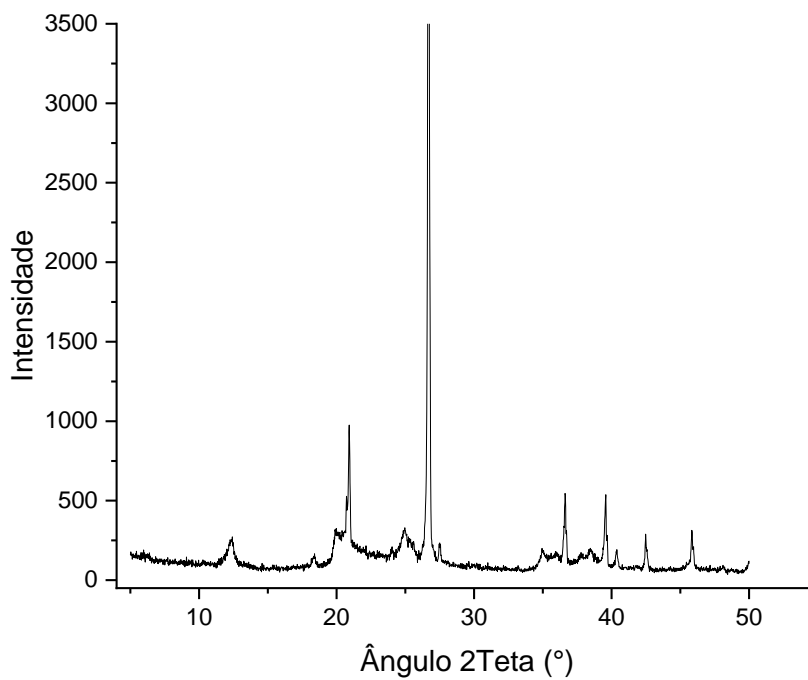


Figura 8: Difratoograma de Raios X para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.

Os espectros de absorção molecular na região do infravermelho para o vermicomposto, nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, estão nas figuras 9 e 10, respectivamente.

Os espectros de absorção molecular no infravermelho apresentam bandas na região de  $3500\text{ cm}^{-1}$  a  $3750\text{ cm}^{-1}$  ( $3620\text{ cm}^{-1}$  e  $3693\text{ cm}^{-1}$ , para o espectro da Figura 9, e  $3621\text{ cm}^{-1}$  e  $3695\text{ cm}^{-1}$ , para o espectro da Figura 10), que indicam a presença de grupos hidroxila de ácidos carboxílicos, fenóis ou álcoois, dentro outros. Compostos com estes grupos são também sugeridos pela presença de bandas intensas e sobrepostas na faixa de  $1300\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$  ( $1032\text{ cm}^{-1}$ ,  $1001\text{ cm}^{-1}$  e  $911\text{ cm}^{-1}$ , para o espectro da Figura 9,  $1031\text{ cm}^{-1}$ ,  $1004\text{ cm}^{-1}$  e  $912\text{ cm}^{-1}$ , para o espectro da Figura 10), que são indicativos de vibrações tipo estiramento de ligação C-O em ácidos carboxílicos, ésteres ou álcoois.

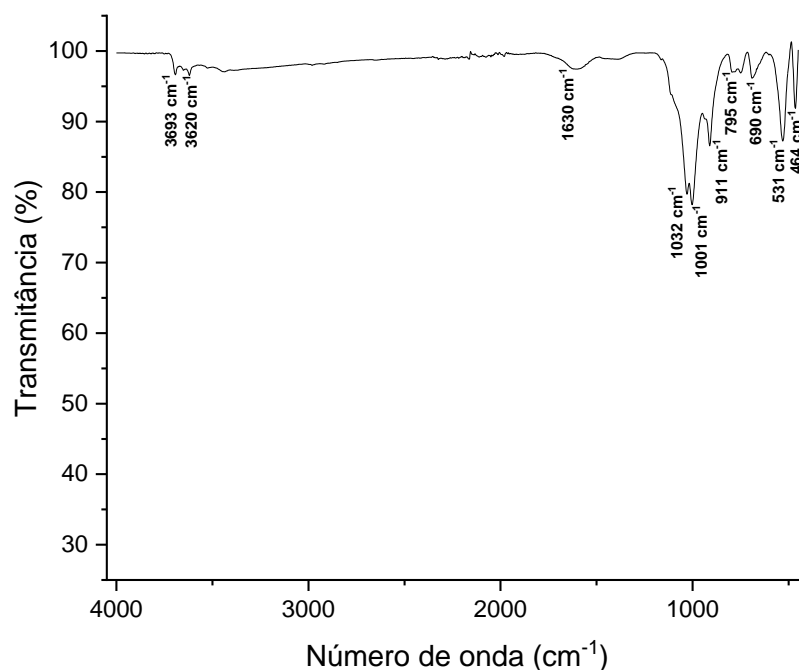


Figura 9: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm.

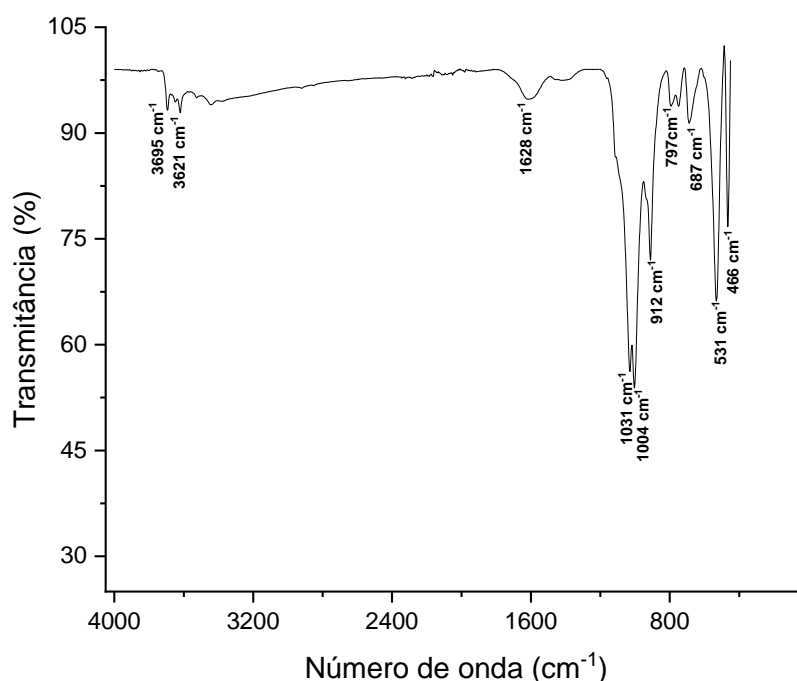


Figura 10: Espectro de absorção molecular na região do infravermelho para a amostra de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm.

Absorções características de ligações C-C de compostos aromáticos foram observadas em  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $1628\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros das figuras 9 e 10, respectivamente. Adicionalmente, as bandas em  $795\text{ cm}^{-1}$  e  $797\text{ cm}^{-1}$ , nos espectros das figuras 9 e 10, respectivamente, as quais se referem às vibrações angulares de C-H em anéis aromáticos, reforçam a inferência da presença destes compostos na matriz. Adicionalmente, essas duas últimas bandas citadas também podem estar associadas a ligações inorgânicas a exemplo das ligações Si-O. A essa ligação entre átomos de silício e oxigênio, explicada pela presença acentuada de quartzo ( $\text{SiO}_2$ ) no vermicomposto (ver resultados das análises por espectroscopia de raios X por energia dispersiva, nas tabelas 3 e 4, e por difratometria de Raios X), também ser associadas as bandas em  $690\text{ cm}^{-1}$ ,  $531\text{ cm}^{-1}$  e  $464\text{ cm}^{-1}$  (Figura 9) e  $687\text{ cm}^{-1}$ ,  $531\text{ cm}^{-1}$  e  $466\text{ cm}^{-1}$  (Figura 10) (Suárez *et al.*, 2021; Pereira *et al.*, 2016).

Os espectros no infravermelho presentes nas figuras 9 e 10 mostram elevada semelhança espectral, como esperado, por se tratar da mesma matriz. A diferença observada foi em relação às porcentagens de transmitância das

bandas, principalmente, na região de estiramento da ligação C-O e vibrações angulares de C-H (anéis aromáticos). Assim, o espectro do vermicomposto de granulometria de 0,074 mm possui porcentagens de transmitância menores (ou absorbâncias maiores) devido à maior área de contato das partículas de vermicomposto a 0,074 mm.

## **5.2. Teste da capacidade do vermicomposto em alterar o pH do meio e obtenção dos espectros de absorção dos diferentes meios aquosos utilizados nesta dissertação**

As medições de pH descritas na seção 4.2.3 revelaram que, em todas as condições experimentais testadas, o pH inicial das soluções de ácido sulfúrico, nos valores de 1 e 2, foram mantidos. Este resultado foi de fundamental importância para o desenvolvimento desta dissertação, visto que, se o pH do meio aquoso em contato com o vermicomposto sofresse alterações significativas, no sentido do aumento do pH, haveria um comprometimento das eficiências dos processos de redução e de adsorção. No tocante à redução do Cr (VI), haveria perda de eficiência devido à diminuição da concentração de íons hidrônio necessários para o desenvolvimento ao processo de transferência de elétrons. Por sua vez, a adsorção dos ânions contendo Cr (VI), predominantemente  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , também seria prejudicada, visto que, à medida que o pH do meio aumenta, a carga superficial das partículas de vermicomposto se torna negativa, desfavorecendo a atração eletrostática dos referidos ânions.

Uma vez constatada a manutenção do pH das soluções iniciais, que assumiu os valores 1 e 2, prosseguiu-se para a averiguação da existência de deslocamentos hipsocrômicos ou batocrômicos das espécies de cromo hexavalente. Todos os meios aquosos descritos na seção 4.2.4 foram submetidos a uma varredura espectral ampla (200 a 800 nm) e os espectros obtidos foram muito semelhantes. Portanto, para fins de discussão dos resultados, a figura 11 traz o espectro de apenas uma das condições experimentais, a saber: 50 mg de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm 5 minutos de agitação mecânica com solução de ácido sulfúrico em pH 1.

Como pode ser observado na figura 11, entre 200 e aproximadamente 330 nm, existem diferenças na feição espectral dos três meios aquosos analisados, sendo que aqueles representados pelas linhas azul e vermelha (ver legenda da figura 11 para o significado das cores) exibem maior semelhança. Contudo, para 350 nm, que foi o comprimento de onda adotado nas análises espectrofotométricas descritas nas seções experimentais 4.2.5 e 4.2.6, é constatado um comportamento aditivo muito evidente nos três espectros. Ou seja, as substâncias extraídas do vermicomposto pela solução aquosa de ácido sulfúrico em pH 1 absorvem em 350 nm, assim como o cromo hexavalente. Portanto, o espectro do meio aquoso (Linha vermelha), contendo o Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e as substâncias extraídas do vermicomposto pela solução aquosa de ácido sulfúrico em pH 1, apresenta uma absorvância, em 350 nm, que é maior do que a soma da absorvância somente da solução de Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> com a absorvância somente das substâncias extraídas do vermicomposto. Entretanto, o resultado dessa soma de absorvâncias se revela menor do que o esperado, revelando que houve uma reação entre o cromo hexavalente e as substâncias extraídas do vermicomposto.

Outro aspecto importante, que é evidenciado pelos três espectros da figura 11, compreende o fato de que não houve deslocamentos da absorvância do cromo hexavalente em 350 nm quando essa espécie química entra em contato com as espécies químicas extraídas do vermicomposto, as quais apresentam capacidade de reduzi-lo. Esta constatação foi essencial para que os estudos desenvolvidos nesta dissertação pudessem prosseguir no sentido de utilizar o comprimento de onda de 350 nm nos experimentos descritos em 4.2.5 e 4.2.6, cujos resultados estão apresentados e discutidos nas seções 5.3 e 5.4.

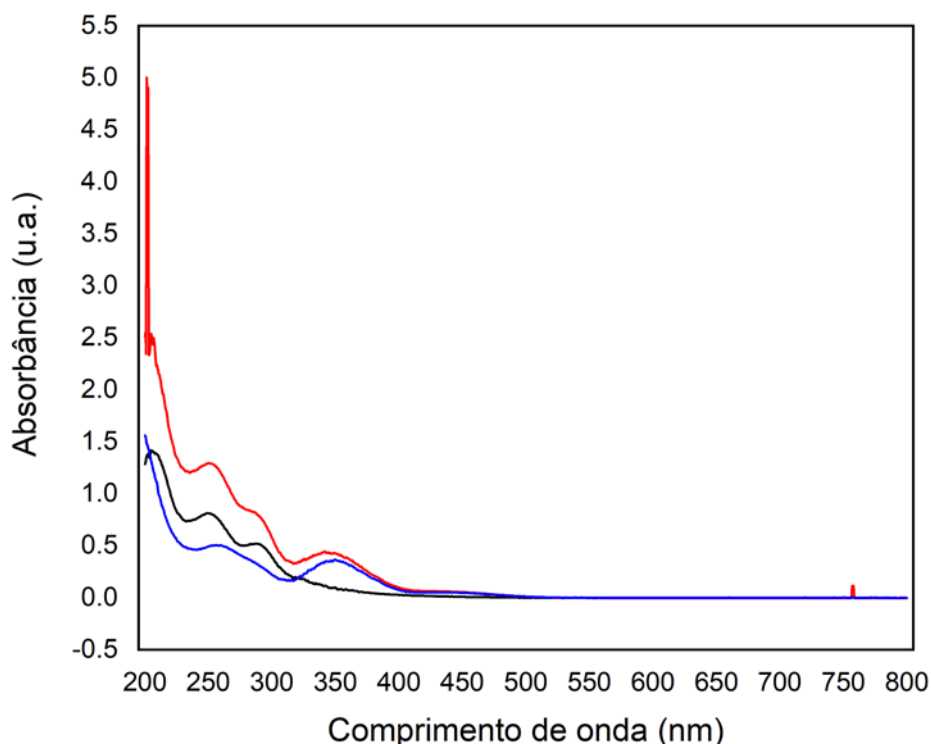


Figura 11: Espectros de absorção molecular para três meios aquosos: 1) solução de Cr (VI) a  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (Linha preta), 2) solução contendo substâncias extraídas de 50 mg de vermicomposto a 0,177 mm agitados com 50,00 mL de solução de ácido sulfúrico em pH 1 (Linha azul) e solução contendo as substâncias extraídas do vermicomposto conforme descrito em 2 + Cr (VI) na concentração de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  (Linha vermelha).

### 5.3. Avaliação da capacidade da fração solubilizada do vermicomposto em reduzir o cromo hexavalente

Os resultados dos testes relacionados à capacidade da fração solúvel do vermicomposto de reduzir o Cr (VI) estão na tabela 5 (granulometria de 0,177 mm) e tabela 6 (granulometria de 0,074 mm).

Para uma compreensão efetiva dos dados apresentados nas tabelas 5 e 6, é necessário discutir as estratégias adotadas no planejamento dos experimentos descritos na seção 4.2.5. Assim, esses experimentos, primeiramente, extraíram substâncias do vermicomposto (matéria orgânica húmica e íons reduzidos como os íons ferrosos) capazes de reduzir o cromo hexavalente. Essa extração ocorreu mediante a agitação mecânica de partículas de vermicomposto (em ambas as granulometrias) com solução de ácido sulfúrico

em pH 1, durante os tempos de 5, 10, 40 e 60 minutos (granulometria de 0,177 mm) e 5, 10 e 60 minutos (granulometria de 0,074 mm). Subsequentemente, nos experimentos descritos na seção 4.2.5, houve a filtração dos sobrenadantes contendo as substâncias redutoras, separando-os das partículas de vermicomposto. Nos filtrados obtidos, contendo as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto, porém, sem as partículas de vermicomposto, que se adicionou o cromo hexavalente. Portanto, os experimentos descritos na seção 4.2.5 não consideraram a contribuição de processos adsorptivos sobre a remoção de Cr (VI) dos meios aquosos. Ao invés disto, os experimentos da seção 4.2.5 contabilizaram somente a contribuição dos processos de redução do Cr (VI).

O contato do Cr (VI) com as substâncias redutoras ocorreu em tempos idênticos (listados nas tabelas 5 e 6) àqueles das extrações dessas substâncias a partir do vermicomposto. Ou seja, idênticos aos tempos em que as partículas de vermicomposto, em ambas as granulometrias, foram agitadas com solução de ácido sulfúrico em pH 1. Em relação a esses tempos, algumas considerações devem ser feitas. Os tempos de extração das substâncias redutoras das partículas de vermicomposto a 0,177 mm (5, 10, 40 e 60 minutos) e a 0,074 mm (5, 10 e 60 minutos) avaliaram o aspecto cinético das extrações. Por sua vez, os tempos de contato entre as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto e o cromo hexavalente objetivaram avaliar o aspecto cinético das reações de redução.

Tabela 5: Teste da capacidade das frações solubilizadas do vermicomposto (granulometria de 0,177 mm) de reduzir o cromo hexavalente em pH 1 (N=3)

<b>Meio aquoso analisado</b>	<b>Absorbância em 350 nm</b>	<b>Decréscimo (%)*** da absorbância em 350 nm</b>
Solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	0,366	-----
Fração 1* (5 min.)	0,099 ± 0,009	
Fração 2** (5 min.)	0,432 ± 0,008	7,23 ± 0,43
Fração 1* (10 min.)	0,108 ± 0,009	
Fração 2** (10 min.)	0,435 ± 0,003	8,13 ± 2,08
Fração 1* (40 min.)	0,114 ± 0,014	
Fração 2** (40 min.)	0,446 ± 0,009	7,07 ± 1,33
Fração 1* (60 min.)	0,102 ± 0,007	
Fração 2** (60 min.)	0,430 ± 0,003	8,18 ± 0,76

\*A fração 1 constituiu o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na tabela 2. \*\*A fração 2 compreende a mistura do Cr (VI) com as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1. A composição da fração 2 está descrita na tabela 2. \*\*\*O cálculo da porcentagem de decréscimo da absorbância em 350 nm foi realizado com o emprego da equação 5.

No próximo parágrafo, explica-se o raciocínio empregado para obter as porcentagens de decréscimo da absorbância em 350 nm contidas na tabela 5. Na descrição do cálculo abaixo, foram utilizados os valores de uma das réplicas que originaram a média para 5 minutos. O mesmo raciocínio foi aplicado para os cálculos das réplicas que resultaram em todas as porcentagens de decréscimo de absorbância em 350 nm contidas na tabela 6.

A absorbância do filtrado (Fração 1, contendo as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto) foi 0,093, ao passo que a absorbância da solução de cromo hexavalente foi 0,366. Caso o Cr (VI) não reagisse com as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto, a mistura dessas substâncias com o cromo hexavalente (Fração 2) seria de 0,459. Este raciocínio está correto, porque as absorbâncias de compostos diferentes, em um mesmo comprimento de onda, são aditivas. Como a absorbância da Fração 2 foi 0,428, significa que

houve reação parcial entre o Cr (VI) e as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto. Fundamentando-se nessas considerações e usando a equação 5, obtém-se o seguinte valor:

$$\% \text{Decréscimo} = [(0,093 + 0,366) - 0,428] / (0,093 + 0,366) \times 100 = 6,75\%$$

Quando partículas de vermicomposto na granulometria de 0,177 mm foram utilizadas para extrair as substâncias redutoras, que ficariam em contato com o cromo hexavalente (Fração 2), as porcentagens de decréscimo da absorbância em 350 nm variaram de  $7,07 \pm 1,33\%$  a  $8,18 \pm 0,76\%$  (Tabela 5). Por sua vez, quando o contato do cromo hexavalente foi com as substâncias redutoras extraídas de partículas de vermicomposto na granulometria de 0,074 mm (Fração 2, na Tabela 6), o decréscimo da absorbância em 350 nm foi ligeiramente superior, atingindo o maior valor em  $13,24 \pm 3,15\%$ , após 60 minutos de contato.

A maior porcentagem de decréscimo da absorbância em 350 nm na tabela 6 ( $13,24 \pm 3,15\%$ ) foi superior a todas as porcentagens de decréscimo listadas na tabela 5. A explicação para esse resultado se fundamenta no fato de que, por possuírem área superficial maior que as partículas de vermicomposto a 0,177 mm, aquelas a 0,074 mm liberaram quantidades maiores de substâncias capazes de reduzir o Cr (VI). Como a maior de todas as porcentagens de decréscimo de absorbância ( $13,24 \pm 3,15\%$ ) ocorreu em 60 minutos, este tempo foi adotado nos experimentos descritos na seção experimental 4.2.6, cujos resultados estão discutidos na próxima seção.

Na tabela 5, é possível perceber que, a partir dos 40 minutos, houve uma estabilização nas porcentagens de decréscimo da absorbância em 350 nm. Isto revela dois aspectos, os quais estão discutidos abaixo.

Ainda na etapa de extração das substâncias redutoras do vermicomposto serem colocadas em contato com o Cr (VI), para formar os meios designados como Fração 2, na tabela 5, houve a etapa de extração dessas substâncias mediante a agitação mecânica do vermicomposto com solução de ácido sulfúrico em pH 1 (ver a primeira metade do segundo parágrafo desta seção). Somente após essas extrações, as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto foram colocadas em contato com o Cr (VI) em tempos de contatos que foram os

mesmos utilizados nas extrações (ver segunda metade do segundo parágrafo desta seção). Portanto, a estabilização observada na tabela 5, a partir de 40 minutos, indica que: i) a maior parte das substâncias redutoras contidas no vermicomposto foram extraídas após 10 minutos de agitação mecânica com a solução de ácido sulfúrico em pH 1 e ii) a reação entre os compostos solúveis extraídos do vermicomposto e o cromo hexavalente (Fração 2) ocorreu nos dez primeiros minutos de contato.

Desde que a menor média da porcentagem de decréscimo da absorbância em 350 nm ocorreu em 40 minutos (Tabela 5), nos testes com o vermicomposto na granulometria de 0,074 mm (Tabela 6), o tempo de 40 minutos não foi considerado.

Tabela 6: Teste da capacidade das frações solubilizadas do vermicomposto (granulometria de 0,074 mm) de reduzir o cromo hexavalente em pH 1 (N=3)

<b>Meio aquoso analisado</b>	<b>Absorbância em 350 nm</b>	<b>Decréscimo (%)*** da absorbância em 350 nm</b>
Solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	0,366	-----
Fração 1* (5 min.)	0,125 ± 0,009	
Fração 2** (5 min.)	0,462 ± 0,007	6,02 ± 1,65
Fração 1* (10 min.)	0,129 ± 0,008	
Fração 2** (10 min.)	0,453 ± 0,006	8,55 ± 0,81
Fração 1* (60 min.)	0,153 ± 0,001	
Fração 2** (60 min.)	0,450 ± 0,002	13,24 ± 3,15

\*A fração 1 constituiu o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na tabela 2. \*\*A fração 2 compreende a mistura do Cr (VI) com as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1. A composição da fração 2 está descrita na tabela 2. \*\*\*O cálculo da porcentagem de decréscimo da absorbância em 350 nm foi realizado com o emprego da equação 5.

Apesar de existentes, os decréscimos nas absorbâncias em 350 nm não foram expressivos. Entretanto, esses valores baixos de decréscimos não significaram, necessariamente, a ineficácia do vermicomposto em liberar agentes redutores (compostos orgânicos e íons como Fe<sup>2+</sup>) para o meio aquoso.

Ao invés disso, esses decréscimos modestos das absorvâncias foram causados pela concentração inicial de Cr (VI) ( $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, ou 11,6 mg L<sup>-1</sup>) alta frente à massa de vermicomposto de 50 mg utilizada para extrair os agentes redutores do vermicomposto. Esta hipótese foi testada e comprovada em experimentos subsequentes conforme discutido mais adiante nesta dissertação.

Na tabela 5, são observados valores elevados de desvio padrão para a segunda e terceira médias dos percentuais de decréscimo das absorvâncias em 350 nm. Na tabela 6, os desvios elevados estão associados à primeira e à terceira médias. Esses valores acentuados de desvio são devidos ao fato de que os resultados das réplicas dos percentuais de decréscimos na absorvância em 350 nm terem sido baixos pelo motivo discutido no parágrafo anterior. Em última análise, valores baixos entre as réplicas resultam em flutuações elevadas entre elas, com o conseqüente aumento do desvio padrão.

A redução do Cr (VI) pelos agentes redutores extraídos do vermicomposto pode ser atribuída, principalmente, à presença de ácidos fúlvicos, que estão presentes em grandes quantidades no vermicomposto. Como abordado na Fundamentação Teórica (Seção 3), os ácidos fúlvicos possuem estruturas químicas altamente complexas, contendo uma grande quantidade de grupos funcionais, incluindo os fenólicos, carboxílicos e alcoólicos. Esses grupos funcionais apresentam propriedades redutoras, pois são capazes de doar elétrons para espécies como o Cr (VI). A redução do Cr (VI) para Cr (III) requer o consumo de íons hidrônio e, por esta razão, os testes descritos nesta seção foram realizados em pH 1. Além disto, a escolha do pH 1 foi devida ao fato de que grande parte dos descartes aquosos reais contendo o cromo hexavalente possuem valores de pH entre 1 e 2, conforme também previamente discutido na Fundamentação Teórica desta dissertação. Por essa mesma razão, o valor de pH 1 foi também adotado nos experimentos descritos na seção 4.2.6, cujos resultados estão discutidos abaixo.

#### **5.4. Avaliação da capacidade das partículas do vermicomposto em adsorver o cromo hexavalente**

As tabelas 7 e 8 contêm os resultados advindos dos experimentos que quantificaram o quanto de cromo hexavalente pode ser removido de um meio

aquoso (pH 1) via processos adsorptivos, empregando vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, respectivamente. Assim como foi feito na seção 5.3, aqui, também, se faz necessário discutir as estratégias adotadas no planejamento dos experimentos (seção 4.2.6, neste caso) que culminaram nos resultados das tabelas 7 e 8.

Os experimentos da seção 4.2.6.1 repetiram os experimentos feitos na seção 4.2.5, ou seja, contabilizaram somente a contribuição dos processos de redução do Cr (VI) pelas substâncias redutoras extraídas do vermicomposto pela solução de ácido sulfúrico em pH 1 (Fração 2). Portanto, todas as explicações contidas na primeira página da seção 5.3 valem para explicar como os resultados designados como Fração 1 e Fração 2, nas tabelas 7 e 8, foram obtidos. Por sua vez, para se entender os resultados designados como Fração 3, nas tabelas 7 e 8, os experimentos descritos na seção 4.2.6.2 devem ser discutidos.

Nos experimentos da seção 4.2.6.2, ao contrário dos experimentos da seção 4.2.6.1, as partículas de vermicomposto, nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, não foram separadas dos sobrenadantes após os 60 minutos de agitação mecânica. Assim, a remoção do cromo hexavalente e, portanto, as porcentagens de decréscimo da absorbância em 350 nm (Fração 3), foram devidas aos processos de redução do Cr (VI) pelas substâncias extraídas do vermicomposto e pela adsorção do Cr (VI) sobre as partículas desse substrato. Ao subtrair das porcentagens de decréscimo da absorbância em 350 nm, devidas aos processos de redução e adsorção (Fração 3), as porcentagens devidas somente aos processos de redução (Fração 2), foram obtidas as porcentagens devidas somente à adsorção. Essa subtração está designada, nas tabelas 7 e 8, como (Fração 3 – Fração 2).

Tabela 7: Capacidade das partículas de vermicomposto (granulometria de 0,177 mm) de adsorver o Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação (N=5)

<b>Fração/Solução analisada</b>	<b>Absorvância em 350 nm</b>	<b>Decréscimo (%) da absorvância em 350 nm</b>
Solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	0,368	-----
Fração 1*	0,055 ± 0,0007	-----
Fração 2**	0,421 ± 0,0080	0,473 ± 0,001
Fração 3***	0,369 ± 0,0050	12,772 ± 0,005
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	12,299 ± 0,004

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.6.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.6.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da absorvância em 350 nm devida somente à adsorção do Cr (VI).

No próximo parágrafo, explica-se o raciocínio empregado para obter as porcentagens de decréscimo da absorvância em 350 nm listadas nas tabelas 7 e 8. No exemplo abaixo, foram utilizados os valores de uma das réplicas que originaram a média contida na tabela 7.

A absorvância do filtrado (Fração 1) foi 0,054, ao passo que a absorvância da solução de cromo hexavalente a  $2,2 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> foi 0,368. Se o Cr (VI) não reagisse com as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto, a absorvância resultante da mistura das substâncias redutoras extraídas do vermicomposto com o cromo hexavalente (Fração 2) seria 0,422. Este raciocínio está correto, porque as absorvâncias de compostos diferentes, em um mesmo comprimento de onda, são aditivas. Contudo, a absorvância da Fração 2 foi 0,409, indicando que houve uma reação parcial entre o Cr (VI) e as substâncias extraídas do vermicomposto. Fundamentando-se nessas considerações e usando a equação 5, obtém-se o seguinte valor de porcentagem de decréscimo da absorvância em 350 nm devida somente à redução do cromo hexavalente (Fração 2):

$$\% \text{Decréscimo} = [(0,054 + 0,368) - 0,409] / (0,054 + 0,368) \times 100 = 3,08\%$$

A absorvância da Fração 3 foi 0,366. Então, a porcentagem de decréscimo da absorvância em 350 nm, devida aos processos de redução e adsorção do cromo hexavalente, foi calculada como descrito a seguir. A equação abaixo é a equação 5, substituindo o termo Fração 2 por Fração 3.

$$\% \text{Decréscimo} = [(0,054 + 0,368) - 0,366] / (0,054 + 0,368) \times 100 = 13,27\%$$

Então, a porcentagem de decréscimo da absorvância em 350 nm devida somente à adsorção do Cr (VI) é calculada como 13,27% - 3,08%, ou 10,19%.

Tabela 8: Capacidade das partículas de vermicomposto (granulometria de 0,074 mm) de adsorver o Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação (N=5)

<b>Fração/Solução analisada</b>	<b>Absorvância em 350 nm</b>	<b>Decréscimo (%) da absorvância em 350 nm</b>
Solução de Cr (VI) a $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	0,368	-----
Fração 1*	0,128 ± 0,004	-----
Fração 2**	0,458 ± 0,003	7,73 ± 0,53
Fração 3***	0,424 ± 0,012	14,53 ± 2,78
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	6,80 ± 2,45

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.6.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.6.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da absorvância em 350 nm devida somente à adsorção do Cr (VI).

Os resultados dos testes de adsorção com as partículas do vermicomposto a 0,177 mm e 0,074 mm indicam que ambos os tamanhos de partículas foram capazes de remover o Cr (VI) do meio aquoso em pH = 1, porém com eficiências diferentes. A redução de dicromato observada foi de  $12,299 \pm$

0,004% para a granulometria de 0,177 mm e de  $6,80 \pm 2,45\%$  para a granulometria de 0,074 mm. Assim como foi observado para as porcentagens de decréscimo da absorvância em 350 nm, devido somente à redução do Cr (VI) (Tabelas 5 e 6), os resultados das porcentagens de decréscimo da absorvância em 350 nm devido somente à adsorção (Tabelas 7 e 8) foram baixos. Novamente, a explicação recai sobre a concentração inicial de Cr (VI) alta ( $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ) frente à massa empregada de vermicomposto (50 mg).

A média do decréscimo da absorvância em 350 nm, devida à adsorção do cromo hexavalente sobre as partículas de vermicomposto, na granulometria de 0,177 mm (Tabela 7), foram maiores em relação à média observada para a granulometria de 0,074 mm (Tabela 8). Esta observação é coerente, porque o vermicomposto na granulometria de 0,074 mm libera quantidades maiores de substâncias capazes de reduzir o Cr (VI), ocasionando o consumo mais efetivo desta espécie química antes que haja a adsorção. Retomando a análise dos resultados listados nas tabelas 5 e 6, percebe-se que o vermicomposto na granulometria de 0,177 mm forneceu as menores porcentagens de decréscimo da absorvância em 350 nm devidas somente ao processo de redução do Cr (VI). Isto corrobora a maior capacidade de adsorção do Cr (VI) sobre as partículas de vermicomposto a 0,177 mm, em detrimento da capacidade de reduzir o Cr (VI), que é maior para as partículas na granulometria de 0,074 mm.

A ocorrência da adsorção do Cr (VI) é explicada pelos grupos funcionais das substâncias húmicas presentes no vermicomposto, em particular os ácidos húmicos, que se mantêm pouco solúveis em meio ácido. Neste valor de pH, esses grupos funcionais, cuja presença foi identificada na etapa de caracterização físico-química do vermicomposto, se protonam e adquirem carga positiva, favorecendo a interação eletrostática com os ânions  $\text{HCrO}_4^-$ , que é o ânion predominante em pH 1, e, em menor escala, o ânion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

### 5.5. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos à agitação mecânica com vermicomposto

Os cálculos envolvidos nos cálculos, que originaram os resultados contidos nas tabelas 9 e 10, foram desenvolvidos da mesma forma já explicada para as tabelas 7 e 8 na seção 5.4.

Tabela 9: Capacidade das partículas de vermicomposto em diminuir as concentrações de Cr (VI), em pH 1, após 60 minutos de agitação mecânica (N=5)

Vermicomposto na granulometria de 0,177 mm			Vermicomposto na granulometria de 0,074 mm		
Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)	Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,14	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,14	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,036 ± 0,002	67,64 ± 1,47	Fração 2**	0,023 ± 0,001	77,53 ± 1,13
Fração 3***	0,020 ± 0,001	79,77 ± 1,60	Fração 3***	0,018 ± 0,001	80,68 ± 1,23
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	12,13 ± 3,01	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	3,15 ± 2,30
Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,405	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,405	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,154 ± 0,003	62,45 ± 0,54	Fração 2**	0,136 ± 0,002	66,67 ± 1,02
Fração 3***	0,077 ± 0,002	80,08 ± 0,93	Fração 3***	0,053 ± 0,001	85,44 ± 0,88
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	17,63 ± 0,89	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	18,77 ± 1,12

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.7.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.7.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da concentração e Cr (VI) devida somente à adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*\*Limite de detecção do método analítico adotado para a quantificação do Cr (VI), cujo valor é 4,61x10<sup>-3</sup> mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 9: Continuação

Vermicomposto na granulometria de 0,177 mm			Vermicomposto na granulometria de 0,074 mm		
Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)	Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI)	0,588	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,588	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,386 ± 0,002	32,74 ± 0,72	Fração 2**	0,352 ± 0,004	38,69 ± 1,02
Fração 3***	0,164 ± 0,002	70,63 ± 0,51	Fração 3***	0,083 ± 0,002	84,34 ± 0,47
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	37,89 ± 0,62	(Fração 3 – Fração 2)	-----	45,65 ± 1,22
Solução de Cr (VI)	0,705	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,705	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,535 ± 0,004	23,67 ± 0,84	Fração 2**	0,510 ± 0,005	27,43 ± 1,16
Fração 3***	0,335 ± 0,002	51,86 ± 0,52	Fração 3***	0,219 ± 0,004	67,95 ± 0,98
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	28,19 ± 1,22	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	40,52 ± 0,30
Solução de Cr (VI)	0,98	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,98	-----
Fração 1*	< LD*****	-----	Fração 1*	< LD*****	-----
Fração 2**	0,512 ± 0,003	47,30 ± 0,52	Fração 2**	0,413 ± 0,005	57,18 ± 0,81
Fração 3***	0,393 ± 0,003	60,10 ± 0,52	Fração 3***	0,365 ± 0,002	62,55 ± 0,35
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	12,80 ± 0,94	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	5,37 ± 0,96

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.7.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 1 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.7.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da concentração e Cr (VI) devida somente à adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*\*Limite de detecção do método analítico adotado para a quantificação do Cr (VI), cujo valor é 4,61x10<sup>-3</sup> mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 10: Capacidade das partículas de vermicomposto em diminuir as concentrações de Cr (VI), em pH 2, após 60 minutos de agitação mecânica (N=5)

Vermicomposto na granulometria de 0,177 mm			Vermicomposto na granulometria de 0,074 mm		
Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)	Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI)	0,14	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,14	-----
Fração 1*	< LD*****	-----	Fração 1*	< LD*****	-----
Fração 2**	0,054 ± 0,005	57,28 ± 5,94	Fração 2**	0,013 ± 0,001	83,86 ± 1,48
Fração 3***	0,010 ± 0,0008	86,59 ± 0,95	Fração 3***	0,003 ± 0,001	95,23 ± 1,24
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	29,31 ± 5,53	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	11,37 ± 2,12
Solução de Cr (VI)	0,412	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,412	-----
Fração 1*	< LD*****	-----	Fração 1*	< LD*****	-----
Fração 2**	0,137 ± 0,004	66,28 ± 0,87	Fração 2**	0,087 ± 0,003	77,78 ± 0,94
Fração 3***	0,025 ± 0,003	91,95 ± 0,80	Fração 3***	0,019 ± 0,002	93,10 ± 0,76
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	25,66 ± 1,12	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	15,33 ± 1,02
Solução de Cr (VI)	0,585	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,585	-----
Fração 1*	< LD*****	-----	Fração 1*	< LD*****	-----
Fração 2**	0,432 ± 0,004	25,71 ± 1,13	Fração 2**	0,405 ± 0,001	31,00 ± 0,34
Fração 3***	0,326 ± 0,008	43,39 ± 0,25	Fração 3***	0,256 ± 0,002	55,92 ± 0,46
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	17,68 ± 1,11	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	22,92 ± 0,23

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.7.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 2 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.7.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da concentração de Cr (VI) devida somente à adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*\*Limite de detecção do método analítico adotado para a quantificação do Cr (VI), cujo valor é 4,61x10<sup>-3</sup> mg L<sup>-1</sup>.

Tabela 10: Continuação

Vermicomposto na granulometria de 0,177 mm			Vermicomposto na granulometria de 0,074 mm		
Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)	Fração/Solução analisada	Concentração de Cr (VI) (mg L <sup>-1</sup> )	Decréscimo da concentração de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI)	0,717	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,717	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,674 ± 0,005	5,84 ± 0,10	Fração 2**	0,589 ± 0,002	17,78 ± 0,55
Fração 3***	0,547 ± 0,009	23,29 ± 0,21	Fração 3***	0,481 ± 0,002	32,41 ± 0,43
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	17,45 ± 0,26	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	14,63 ± 0,45
Solução de Cr (VI)	0,99	-----	Solução de Cr (VI) a 2,2x10 <sup>-4</sup> mol L <sup>-1</sup>	0,98	-----
Fração 1*	< LD****	-----	Fração 1*	< LD****	-----
Fração 2**	0,732 ± 0,006	26,41 ± 1,22	Fração 2**	0,827 ± 0,004	16,08 ± 0,66
Fração 3***	0,638 ± 0,009	35,74 ± 1,40	Fração 3***	0,545 ± 0,008	44,02 ± 1,30
(Fração 3 – Fração 2)****	-----	9,45 ± 2,20	(Fração 3 – Fração 2)****	-----	27,95 ± 1,52

\*A fração 1 constitui o branco desses experimentos, cuja composição está descrita na seção 4.2.7.1. \*\*A fração 2 compreende as substâncias redutoras extraídas do vermicomposto em pH 2 e em contato com o Cr (VI) (ver seção 4.2.6.1), onde ocorre somente a redução do Cr (VI). \*\*\*Experimento descrito na seção 4.2.7.2, onde ocorrem a redução e adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*%Decréscimo da concentração e Cr (VI) devida somente à adsorção do Cr (VI). \*\*\*\*\*Limite de detecção do método analítico adotado para a quantificação do Cr (VI), cujo valor é 4,61x10<sup>-3</sup> mg L<sup>-1</sup>.

A eficiência do vermicomposto nas porcentagens de decréscimo de Cr (VI) depende, diretamente, da concentração inicial do poluente. Para concentrações mais baixas (0,14 e 0,405 mg L<sup>-1</sup>) e pH 1 (Tabela 9), os resultados indicaram uma alta eficiência, com porcentagens de decréscimo total (Fração 3) da concentração de Cr (VI) de até 80,08 ± 0,93% para o vermicomposto de granulometria 0,177 mm e de até 85,44 ± 0,88% para o vermicomposto de granulometria de 0,074 mm. No entanto, à medida que as concentrações iniciais de Cr (VI) aumentaram, as porcentagens de decréscimo total das concentrações de Cr (VI) diminuem, chegando a 47,30 ± 0,52% e 57,18 ± 0,81% para as

amostras de vermicomposto nas granulometrias de 0,177 mm e 0,074 mm, respectivamente, considerando concentração de 0,98 mg L<sup>-1</sup>.

Considerando o pH 2 e a granulometria de 0,177 mm (Tabela 10), as maiores porcentagens de decréscimo total ( $86,59 \pm 0,95\%$  e  $91,95 \pm 0,80\%$ ), ou Fração 3, da concentração de Cr (VI) também foram observadas para as menores concentrações iniciais de Cr (VI), ou seja, 0,14 e 0,412 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. À medida que as concentrações iniciais de Cr (VI) aumentaram, a porcentagem de decréscimo total de Cr (VI) atingiu o menor valor ( $23,29 \pm 0,21\%$ ), quando a concentração inicial de Cr (VI) foi 0,717 mg L<sup>-1</sup>. Ainda considerando o pH 2 e passando a avaliar a granulometria de 0,074 mm (Tabela 10), percebe-se que o mesmo perfil. Assim, a maior porcentagem de decréscimo total ( $95,23 \pm 1,24\%$ ) da concentração de Cr (VI), quando a concentração inicial de Cr (VI) foi 0,14 mg L<sup>-1</sup>, e a menor porcentagem de decréscimo total ( $32,41 \pm 0,43\%$ ) de Cr (VI) ocorreu para a concentração inicial de Cr (VI) igual a 0,717 mg L<sup>-1</sup>.

Os resultados também indicam que o vermicomposto de granulometria menor (0,074 mm) apresentou uma eficiência maior de remoção de Cr (VI) em todas as concentrações avaliadas e para ambos os valores de pH. Esse resultado é justificado pelo fato de as partículas a 0,074 mm terem área superficial maior, aumentando a disponibilidade de sítios de adsorção e a interação desses sítios com as espécies de Cr (VI) presentes no meio aquoso. Essa maior disponibilidade de sítios ativos resulta em maior capacidade de retenção dos ânions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  e  $\text{HCrO}_4^-$  por meio de interações eletrostáticas. Tais interações ocorrem, pois, tanto em pH 1 e pH 2, as superfícies das partículas de vermicomposto adquirem cargas elétricas positivas (PEREIRA *et al.*, 2016).

A adsorção do cromo hexavalente pelo vermicomposto ocorre, principalmente, devido às interações eletrostáticas entre os ânions contendo o cromo hexavalente e os grupos funcionais protonados dos ácidos húmicos, que se encontram em maior quantidade nas partículas do vermicomposto por serem pouco solúveis em meios fortemente ácidos. A alta eficiência de decréscimo das concentrações iniciais de Cr (VI), observada para a granulometria de 0,074 mm, deve ser explicada não somente pela área superficial maior, mas, também, pela maior dispersão dos ácidos fúlvicos (solúveis independentemente do pH) no

meio aquoso, que contribuem significativamente para o processo de redução do Cr (VI) a Cr (III), conforme discutido na fundamentação teórica.

Os dados sugerem que, em concentrações iniciais menores (próximas de 0,15 e 0,4 mg L<sup>-1</sup>) de cromo hexavalente, os processos de adsorção e redução foram bastante favorecidos. Isso se deve ao fato de que, em concentrações mais baixas de Cr (VI), há uma maior disponibilidade relativa de sítios adsorptivos e agentes redutores, presentes no vermicomposto, em relação ao número de espécies químicas contendo Cr (VI) disponíveis no meio. Deve-se enfatizar que, nas tabelas 9 e 10, a obtenção de concentrações de Cr (VI), abaixo do limite máximo estabelecido (0,1 mg L<sup>-1</sup>) pela Resolução 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente, ocorreu quando as concentrações iniciais de Cr (VI) estavam em valores próximos de 0,15 mg L<sup>-1</sup> e 0,4 mg L<sup>-1</sup>.

Conforme a concentração inicial de Cr (VI) aumentou (valores próximos de 0,6, 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>), no geral, houve diminuição progressiva na eficiência de remoção. Esse comportamento pode ser explicado pela saturação gradual dos sítios de adsorção do vermicomposto e pela limitação da quantidade de agentes redutores disponíveis.

Os resultados demonstram que, para concentrações mais baixas de Cr (VI), tanto a adsorção quanto a redução desempenham papéis importantes na remoção desse poluente de meios aquosos. Em concentrações mais altas (valores próximos de 0,8 e 1,0 mg L<sup>-1</sup>), observou-se que, para a maioria dos resultados, a adsorção se tornou o mecanismo predominante de remoção de Cr (VI). Esse resultado é explicado pelo consumo acelerado das substâncias redutoras extraídas do vermicomposto, com o consequente esgotamento das reações de conversão do Cr (VI) a estados de oxidação menores e ao encerramento de etapas de competição frente à adsorção. Uma exceção significativa à essa tendência de predominância dos processos adsorptivos foi observada para a concentração de Cr (VI) de 0,98 mg L<sup>-1</sup>, em pH 1, considerando ambas as granulometrias (Tabela 9).

Comparando os resultados contidos nas tabelas 9 e 10, para a maioria dos resultados, observou-se que as porcentagens de decréscimo das concentrações iniciais de Cr (VI), para ambas as granulometrias, ocorreram em pH 1. A maior eficiência da redução do cromo hexavalente em um meio mais

ácido é justificada pelo fato de que a redução do Cr (VI) requer o consumo de íons hidrônio.

Conforme discutido nas seções 5.3 e 5.4, quando a concentração inicial de Cr (VI) foi de  $2,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  ( $11,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), as remoções desse poluente dos meios aquosos, seja por redução ou por adsorção, foram discretas. Essas remoções pequenas foram justificadas pelo valor elevado da concentração inicial de Cr (VI) de  $11,4 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados das tabelas 9 e 10 provaram essa hipótese, visto que, quando os valores das concentrações iniciais de cromo hexavalente diminuíram para a faixa de  $0,15$  a  $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ , porcentagens muito expressivas de decréscimo das quantidades de Cr (VI) foram obtidas.

#### **5.6. Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente em meios aquosos submetidos a diferentes tempos de contato estático com vermicomposto**

Os experimentos de remoção do Cr (VI), mantendo-se as soluções desse poluente em contato estático com as partículas de vermicomposto, foram realizados para simular um procedimento simples e de baixo custo de tratamento de meios aquosos contaminados por essa forma de cromo. Os resultados obtidos estão listados nas tabelas 11 e 12.

Os testes realizados com o vermicomposto, em contato estático, permitiram uma análise mais aprofundada do comportamento de redução do Cr (VI) ao longo do tempo, especificamente para as concentrações de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ , utilizando o vermicomposto de granulometria de  $0,177 \text{ mm}$  e em pH 1. Os referidos testes foram realizados a fim de investigar a capacidade de redução ao longo de tempos mais prolongados e com um mínimo de intervenção de um operador. Aqui, por intervenção mínima, se entende a ausência de agitação mecânica e o emprego de vermicomposto em uma granulometria maior ( $0,177 \text{ mm}$ ).

Tabela 11: Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente ( $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ ), em pH 1 e em contato estático com vermicomposto na granulometria de  $0,177 \text{ mm}$  ( $N=3$ )

Solução/Meio analisado	Absorbância em 540 nm	Concentração de Cr (VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Decréscimo da concentração inicial de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI) a $0,15 \text{ mg L}^{-1}$	0,098	0,15	-----
50 mg de VC* (60 min.)	$0,037 \pm 0,003$	$0,050 \pm 0,005$	$66,67 \pm 3,34$
100 mg de VC* (60 min.)	$0,023 \pm 0,002$	$0,027 \pm 0,003$	$82,00 \pm 2,04$
50 mg de VC* (120 min.)	$0,017 \pm 0,002$	$0,017 \pm 0,003$	$88,67 \pm 2,03$
100 mg de VC* (120 min.)	< LD**	0,000	100

\*Vermicomposto. \*\*Limite de detecção do método analítico adotado para a quantificação do Cr (VI), cujo valor é  $4,61 \times 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ .

Os resultados obtidos para a concentração inicial de  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabela 11) mostram uma progressão clara na eficiência de redução do Cr (VI) conforme o tempo de contato estático e a quantidade de vermicomposto utilizado aumentaram. Nos testes realizados por 60 e 120 minutos, utilizando 50 mg e 100 mg de vermicomposto, observou-se um aumento significativo na porcentagem de redução.

Após 60 minutos, o uso de 50 mg de vermicomposto resultou em uma redução de  $66,67 \pm 3,34 \%$ , enquanto 100 mg de vermicomposto proporcionaram uma redução de  $82,00 \pm 2,04 \%$ . Este comportamento pode ser atribuído à maior disponibilidade de sítios ativos e compostos redutores presentes em maior quantidade no sistema.

Após 120 minutos de contato estático, a redução foi ainda mais expressiva, atingindo  $88,67 \pm 2,03 \%$  com 50 mg de vermicomposto, e 100% com

100 mg. Estes resultados revelam que, com um maior tempo de contato estático, o vermicomposto foi capaz de remover (redução + adsorção) totalmente o Cr (VI) da solução. A completa remoção do Cr (VI), observada ao utilizar 100 mg de vermicomposto, reforça a importância do aumento da relação massa/volume na eficiência do processo.

Tabela 12: Avaliação quantitativa do decréscimo da concentração de cromo hexavalente ( $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ ), em pH 1 e em contato estático com vermicomposto na granulometria de  $0,177 \text{ mm}$  (N=3)

Solução/Meio analisado	Absorbância em 540 nm	Concentração de Cr (VI) ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Decréscimo da concentração inicial de Cr (VI) (%)
Solução de Cr (VI) a $0,4 \text{ mg L}^{-1}$	0,252	0,41	-----
50 mg de VC* (60 min.)	$0,179 \pm 0,002$	$0,289 \pm 0,004$	$29,51 \pm 0,88$
100 mg de VC* (60 min.)	$0,023 \pm 0,001$	$0,170 \pm 0,001$	$58,45 \pm 0,28$
50 mg de VC* (120 min.)	$0,161 \pm 0,001$	$0,257 \pm 0,002$	$35,90 \pm 0,59$
100 mg de VC* (120 min.)	$0,085 \pm 0,001$	$0,130 \pm 0,002$	$68,21 \pm 0,57$
50 mg de VC* (240 min.)	$0,141 \pm 0,003$	$0,225 \pm 0,005$	$46,34 \pm 1,16$
100 mg de VC* (240 min.)	$0,049 \pm 0,001$	$0,070 \pm 0,001$	$82,93 \pm 2,03$

\*Vermicomposto

Os resultados para a concentração inicial de  $0,4 \text{ mg L}^{-1}$  (Tabela 12) mostram uma dinâmica diferente. Nessa concentração de Cr (VI) mais elevada em relação a  $0,15 \text{ mg L}^{-1}$ , a competição pelos sítios adsorptivos e a disponibilidade limitada de agentes redutores resultaram em uma eficiência menor, especialmente nos primeiros 60 minutos de contato. Para a massa de 50 mg de

vermicomposto, a remoção de Cr (VI) foi de  $29,51 \pm 0,88\%$ , enquanto que, com 100 mg de vermicomposto, houve um decréscimo de  $58,45 \pm 0,28\%$  da concentração de Cr (VI). A continuidade dos testes para tempos de 120 e 240 minutos revelou um aumento progressivo na eficiência de redução do Cr (VI). Após 120 minutos, a remoção aumentou para  $35,90 \pm 0,59\%$ , com 50 mg de vermicomposto, e  $68,21 \pm 0,57\%$  com 100 mg de vermicomposto. Aos 240 minutos, as porcentagens de remoção de Cr (VI) chegaram a  $45,20 \pm 1,16\%$ , com 50 mg de vermicomposto, e  $85,51 \pm 2,03\%$  com 100 mg de vermicomposto.

Esses resultados indicam que, para concentrações mais elevadas de cromo hexavalente, o processo de remoção ocorre de forma mais lenta, uma vez que há um número maior de espécies químicas contendo Cr (VI) competindo pelos sítios de adsorção e uma demanda maior pelos compostos redutores extraídos do vermicomposto. A saturação dos sítios disponíveis ocorre mais rapidamente quando há uma quantidade limitada de vermicomposto, resultando em uma eficiência de remoção menor. Além disso, o aumento no tempo de contato estático é fundamental para permitir que o processo de remoção seja completado, especialmente quando a quantidade de vermicomposto não é suficiente para promover uma rápida redução.

Os resultados mostram que a eficiência de redução do Cr (VI) depende não apenas da quantidade de vermicomposto, mas, também, do tempo de contato. Quanto maior a quantidade de vermicomposto e o tempo de contato, maior a eficiência na remoção, especialmente para concentrações iniciais mais altas de Cr (VI).

Em pH 1, a acidez do meio favorece a protonação dos grupos funcionais, aumentando a afinidade pelas espécies de Cr (VI), como  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . A protonação dos grupos redutores potencializa a interação eletrostática e favorece a transferência de elétrons, o que explica a alta eficiência de redução observada nos testes.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Esta dissertação evidenciou que o vermicomposto, um adubo rico em matéria orgânica húmica, foi capaz de causar decréscimos muito significativos (> 95%) nas concentrações de cromo hexavalente em meios aquosos. Esses decréscimos foram obtidos em um contexto de viabilidade econômica, visto que o vermicomposto é um material de origem natural e o quilograma pode ser adquirido por aproximadamente vinte reais.

Além da eficiência na remoção de cromo hexavalente de meios aquosos, um dos poluentes mais nocivos à saúde humana e de outras formas de vida, e dos custos bastante reduzidos do vermicomposto, os procedimentos adotados nos processos de remediação foram realizados sem a exigência de etapas operacionais complexas. Adicionalmente, o emprego do vermicomposto se revelou bastante adequada por eliminar o Cr (VI) do meio, visto que as substâncias redutoras liberadas pelo vermicomposto no meio aquoso transformam esse poluente em uma forma bem menos tóxica, que é o cromo trivalente. Deve-se enfatizar que os resultados evidenciaram a predominância dos processos redutivos sobre os adsorptivos nos valores de pH (1 e 2) adotadas neste trabalho.

A última característica comentada no parágrafo anterior representa um avanço importante no uso do vermicomposto e, conseqüentemente, das substâncias húmicas na descontaminação de meios aquosos. Esta afirmação se justifica pelo fato de que a grande maioria das aplicações dos materiais humificados se limita a transferir os poluentes de fase (de um líquido para um sólido) e não a eliminação (transformação) efetiva dos poluentes.

Outra característica desejável foi o desempenho bastante elevado do vermicomposto na remoção de cromo hexavalente nas condições de acidez em que a maioria dos descartes aquosos contendo cromo hexavalente são encontrados. Destarte, o vermicomposto mostrou-se um material promissor e de baixo custo para aplicação em tratamentos de meios aquosos contaminados por cromo hexavalente.

Finalmente, é importante enfatizar que o vermicomposto, como qualquer outro material natural, apresenta heterogeneidade química e estrutural bastante acentuada. Portanto, apesar de as probabilidades de ocorrência dos processos

de redução do Cr (VI) serem muito altas para vermicompostos de qualquer procedência, estudos futuros devem ser realizados no sentido de mapear as margens de variação dessa eficiência. Esse mapeamento se constitui em uma perspectiva futura para a ideia desenvolvida nesta dissertação.

## 7. REFERÊNCIAS

- Ahmed, I., Zakiya, A., & Fazio, F. (2022). Effects of aquatic heavy metal intoxication on the level of hematocrit and hemoglobin in fishes: A review. **Frontiers in Environmental Science**, 10.. <https://doi.org/10.3389/FENVS.2022.919204/BIBTEX>
- Alharissa, E. Z., Efhiliana, Y., Roto, R., Mudasir, M., & Wahyuni, E. T. (2024). Efficient removal of Cr(VI) contaminant using recoverable silica from volcanic ash as natural adsorbent: Synthesis and activity in the mechanism and kinetic adsorption. **Heliyon**, 10(2). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e23273>
- ALI, H. et al. Assessment of Cu and Zn in Water, Sediments and in the Carnivorous Fish, *Channa gachua* from River Swat and River Barandu, Malakand Division, Pakistan. Iranian. **Journal of Science and Technology**, Transaction A: Science, v. 43, n. 3, p. 773–783, 2019.
- Alomar, T., Hameed, B. H., Al-Ghouti, M. A., Almomani, F. A., & Han, D. S. (2024). A review on recent developments and future prospects in the treatment of oily petroleum refinery wastewater by adsorption. **Journal of Water Process Engineering** (Vol. 64). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105616>
- AL-Othman, Z. A., Ali, R., & Naushad, M. (2012). Hexavalent chromium removal from aqueous medium by activated carbon prepared from peanut shell: Adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic studies. **Chemical Engineering Journal**, 184, 238–247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.01.048>
- Antonetti, E., Schneider, E. L., Homem, C. F., Diehl, D., Scienza, L. C., Kunst, S. R., Morisso, F. D. P., & Oliveira, C. T. (2021). Analysis of the processes of chromium plating, nickel plating, zinc plating and tin plating. **Brazilian Journal of Development**, 7(10), 96828–96839. <https://doi.org/10.34117/bjdv7n10-136>
- Aranda-García, E., Cristiani-Urbina, E. Efeito do pH na remoção de cromo hexavalente e total de soluções aquosas por casca de abacate usando sistemas em batelada e contínuos. **Environ Sci Pollut Res** 26 , 3157–3173 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0248-z> ;
- Assefa, H., Singh, S., Olu, F. E., Dhanjal, D. S., Mani, D., Khan, N. A., Singh, J., & Ramamurthy, P. C. (2024). Advances in adsorption technologies for hexavalent chromium removal: Mechanisms, materials, and optimization strategies. **Desalination and Water Treatment**, 319. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100576>
- Barbosa, L. P. G., De Freitas, T. O. P., & De Godoi Pereira, M. (2018). Use of vermicompost for the removal of toxic metal ions of synthetic aqueous

solutions and real wastewater. **Ecletica Quimica**, 43(1), 35–43. <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v43.1Sl.2018.p35-43>

Barkan-Öztürk, H., Verdross, P., & Bismarck, A. (2024). Macroporous lignin adsorbents: A bio-sourced tool kit to defuse the Cr(VI) threat in wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 12(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.113621>

BARRERA-DÍAZA, C. E.; LUGO-LUGO, V.; BILYEUC, B. A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous. **Journal of Hazardous Materials**, v. 223–224, p. 1–12, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.04.054>

Bayuo, J., Pelig-Ba, K. B., & Abukari, M. A. (2019). Adsorptive removal of chromium(VI) from aqueous solution unto groundnut shell. **Applied Water Science**, 9(4). <https://doi.org/10.1007/s13201-019-0987-8>

Bettencourt, J. S., & Moreschi, J. B. (2007). **Recursos Minerais**. 446.

Biswal, B. K., & Balasubramanian, R. (2023). Use of biochar as a low-cost adsorbent for removal of heavy metals from water and wastewater: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 11(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.110986>

Bognola, I. A. **Caracterização Mineralógica dos solos do município de Jaguariúna – SP**. Campinas: Embrapa-NMA, 1997, 1-7p.

Bognola, I. A., Mangabeira, J. A., Miranda, J. R., Toledo, M. A. P. **Mapeamento, caracterização e manejo dos solos do Município de Jaguariúna, SP, com auxílio de geoprocessamento**. Campinas: Embrapa-NMA, 1997, 38p.

Bouchemal, N., Boumechhour, F., Issolah, I. E., & Itbaren, H. (2023). Biosorption of toxic hexavalent chromium(VI) in aqueous solution by peanut shell biomass: equilibrium and kinetic studies. **Desalination and Water Treatment**, 286, 150–159. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29311>

Castellini, M., Bondi, C., Giglio, L., & Iovino, M. (2024). Impact of vermicompost addition on water availability of differently textured soils. **Heliyon**, 10(15). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e35699>

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2011. Resolução n° 430, 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente, Brasil.

Denadai, Josiane Benjamin Vera. Estudo das interferências espectrais na determinação de cromo em diferentes matrizes por espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (icp-ms). Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas – Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho.

De Vasconcelos, Nadja Maria Sales. Fundamentos de Química Analítica Quantitativa. Volume 1 - 2ª Edição, Editora da UECE: Ceará, 2019; 195 p.

Da Luz, A. B., & Lins, F. A. F. (2008). ROCHAS & MINERAIS INDUSTRIAIS USOS E ESPECIFICAÇÕES.

EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mapeamento, caracterização e manejo dos solos do município de Jaguariúna, SP, com auxílio de Geoprocessamento. Campinas: EMBRAPA, 1997.

Fseha, Y. H., Eniola, J. O., Sizirici, B., Stephen, S., Yildiz, I., Khaleel, A., & Adamson, A. (2024). Application of natural earth-based materials as adsorbents for the treatment of chromium (VI)-contaminated tannery wastewater: Box-Behnken and fixed-bed column optimization. **Sustainable Chemistry for the Environment**, 7. <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100127>

Guleria, A., Kumari, G., Lima, E. C., Ashish, D. K., Thakur, V., Singh, K. Removal of inorganic toxic contaminants from wastewater using sustainable biomass: A review. **Science of The Total Environment**, v. 823, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153689>

Hsini, A., Naciri, Y., Laabd, M., Bouziani, A., Navío, J. A., Puga, F., Boukherroub, R., Lakhmiri, R., & Albourine, A. (2021). Development of a novel PANI@WO<sub>3</sub> hybrid composite and its application as a promising adsorbent for Cr(VI) ions removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(5). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105885>

Jones, M. N., & Bryan, N. D. (1998). **Colloidal properties of humic substances**.

Jordão, C. P., Fernandes, R. B. A., de Lima Ribeiro, K., de Souza Nascimento, B., & de Barros, P. M. (2009). Zn(II) adsorption from synthetic solution and kaolin wastewater onto vermicompost. **Journal of Hazardous Materials**, 162(2–3), 804–811. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.104>

Kučera, T.; Horáková, H.; Šonská, A. Toxic metal ions in photoautotrophic organisms. **Photosynthetica**, v. 46, n. 4, p. 481-489, 2008.

Kekes, T., Kollipoulos, G., & Tzia, C. (2021). Hexavalent chromium adsorption onto crosslinked chitosan and chitosan/ $\beta$ -cyclodextrin beads: Novel materials for water decontamination. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 9(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105581>

Kumar, A., Upadhyay, S. N., Mishra, P. K., & Mondal, M. K. (2022). Multivariable modeling, optimization and experimental study of Cr(VI) removal from aqueous solution using peanut shell biochar. **Environmental Research**, 215. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114287>

Landgraf, M. D., Alves, M. R., Da Silva, S. C., & Rezende, M. O. de O. (1999). Caracterização de ácidos húmicos de vermicomposto de esterco bovino compostado durante 3 a 6 meses. **Química Nova**, 22(4). <https://doi.org/10.1590/S0100-40421999000400003>

Lepsch, I. F. **Formação e Conservação dos Solos**. São Paulo: Oficina de textos, 2022. 2º edição.

Li, N., Fu, F., Lu, J., Ding, Z., Tang, B., & Pang, J. (2017). Facile preparation of magnetic mesoporous MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-CTAB composites for Cr(VI) adsorption and reduction. **Environmental Pollution**, 220, 1376–1385. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.10.097>

Li, Q., Huang, Q., & Ruan, Y. (2022). Evaluation of modified peanut shell in the removal of Cr(VI) from aqueous solution. **Desalination and Water Treatment**, 272, 75–87. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28839>

Liu, S. S., Chen, Y. Z., De Zhang, L., Hua, G. M., Xu, W., Li, N., & Zhang, Y. (2011). Enhanced removal of trace Cr(VI) ions from aqueous solution by titanium oxide-Ag composite adsorbents. **Journal of Hazardous Materials**, 190(1–3), 723–728. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.03.114>

MARTINS, W. A.; De Oliveira, A. M. B. M.; De Moraes, C. E. P.; De Oliveira Coelho, L. F.; De Medeiros, J. F., 2015. **Reaproveitamento de resíduos agroindustriais de casca banana para tratamento de efluentes**. Pombal - PB: Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento, v.10, n.1, p.96-102.

Mohanty, S., Benya, A., Hota, S., Kumar, M. S., & Singh, S. (2023). Ecotoxicity of hexavalent chromium and its adverse impact on environment and human health in Sukinda Valley of India: A review on pollution and prevention strategies. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, 5, 46–54. <https://doi.org/10.1016/J.ENCECO.2023.01.002>

Musie, W., & Gonfa, G. (2023). Fresh water resource, scarcity, water salinity challenges and possible remedies: A review. **Heliyon** (Vol. 9, Issue 8). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e18685>

Neolaka, Y. A. B., Lawa, Y., Naat, J., Riwu, A. A. P., Mango, A. W., Darmokoesoemo, H., Widyaningrum, B. A., Iqbal, M., & Kusuma, H. S. (2022). Efficiency of activated natural zeolite-based magnetic composite (ANZ-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) as a novel adsorbent for removal of Cr(VI) from wastewater. **Journal of Materials Research and Technology**, 18, 2896–2909. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.153>

Oliveira, J.B., Menk, J.R.F., Rotta, C.L. **Levantamento pedológico semidetalhado do Estado de São Paulo**. Rio de Janeiro: IBGE, 1979. 172p. (IBGE, Recursos Naturais e Meio Ambiente, 6)

Owalude, S. O., & Tella, A. C. (2016). Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by adsorption on modified groundnut hull. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, 5(4), 377–388. <https://doi.org/10.1016/j.bjbas.2016.11.005>

Penha, João Gualberto Determinação dos limites de detecção e de quantificação para análise de elementos-traço em amostras ambientais por espectrofotometria de absorção atômica. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologias e Inovações Ambientais, área de concentração em Solo e sua Interface com o Ambiente – Universidade Federal de Lavra.

Pereira, M. D. G., Cardoso De Souza Neta, L., Fontes, M. P. F., Souza, A. N., Carvalho Matos, T., De Lima Sachdev, R., Dos Santos, A. V., Oliveira Da Guarda Souza, M., De Andrade, M. V. A. S., Marinho Maciel Paulo, G., Ribeiro, J. N., & Verónica Flores Nardy Ribeiro, A. (2014). An overview of the environmental applicability of vermicompost: From wastewater treatment to the development of sensitive analytical methods. **The Scientific World Journal** (Vol. 2014). <https://doi.org/10.1155/2014/917348>

Pereira, M. G.; Matos, T. C.; Santos, N. C. V.; Lima, A. M. S.; Ramos, M. G.; Paulo, G. M. M.; dos Santos, A. V.; Souza Neta, L. C.; Ribeiro, J. N.; Ribeiro, A. V. F. N.; de Oliveira, J. P.; Guimarães, M. C. C.; Licínio, M. V. V. J. Evaluation of vermicomposts for decontaminating aqueous media containing metallic ions and synthetic dyes. In: L. Bates (Ed.), *Humic Substances and Natural Organic Matter*. **Nova Publishers: New York**, p. 83-114, 2016.

Pereira, M. de G. (2000). Contaminação ambiental pelas indústrias de beneficiamento de caulim e avaliação do emprego de vermicomposto no tratamento de efluentes contendo metais. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Agroquímica – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

Pereira, M. G., & Arruda, M. A. Z. (2003). Vermicompost as a Natural Adsorbent Material: Characterization and Potentialities for Cadmium Adsorption. **J. Braz. Chem. Soc**, 14.

Rosa, A. H., Rocha, J. C., & Furlan, M. (2000). Substâncias húmicas de turfa: estudo dos parâmetros que influenciam no processo de extração alcalina. **Química Nova**, 23(4). <https://doi.org/10.1590/S010040422000000400008>

Singh, J., & Kaur, A. (2015). Vermicompost as a strong buffer and natural adsorbent for reducing transition metals, BOD, COD from industrial effluent. *Ecological Engineering*, 74, 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2014.10.028>

Sinha, V., Pakshirajan, K., & Chaturvedi, R. (2018). Chromium tolerance, bioaccumulation and localization in plants: An overview. In *Journal of*

Environmental Management (Vol. 206, pp. 715–730). Academic Press.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.033>

Sussulini, A.; Arruza, M. A. Z. Determinação de cromo (VI) por espectrometria de absorção atômica com chama após a extração e pré-concentração no ponto nuvem. **Eclética Química**, v. 33, n.1, p.73-80, 2006.  
<https://doi.org/10.1590/S0100-46702006000100009>

Stevenson, F. J. (1994). Humus chemistry : genesis, composition, reactions. Wiley.

Tian, Y., Sun, X., Chen, N., Cui, X., Yu, H., Feng, Y., Xing, D., & He, W. (2024). Efficient removal of hexavalent chromium from wastewater using a novel sodium alginate-biochar composite adsorbent. **Journal of Water Process Engineering**, 64. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105655>

vanLoon, G.W.; Duffy, S.J. Environmental Chemistry: A global perspective, 4<sup>th</sup> ed.; Oxford University Press: Oxford, United Kingdom, 2018; 600 p.

VonSperling, Marcos. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. volume 1 - 4<sup>a</sup> Edição, Editora da UFMG: Belo Horizonte, 2011; 452 p.

Yang, G., Hu, X., Liang, J., Huang, Q., Dou, J., Tian, J., Deng, F., Liu, M., Zhang, X., & Wei, Y. (2021). Surface functionalization of MXene with chitosan through in-situ formation of polyimidazoles and its adsorption properties. **Journal of Hazardous Materials**, 419. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126220>

Yuan, J., & Lu, W. (2024). Adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions using inorganic clays modified magnetic chitosan adsorbent: Kinetic and thermodynamic study. **Desalination and Water Treatment**, 319. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100442>