

UTILIZAÇÃO DA CASCA DE PINUS (*Pinus elliotti*) NA ADSORÇÃO DE CROMO (Cr) DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS¹

Leonardo Strey², Affonso Celso Gonçalves Jr.³, Herbert Nacke⁴, Endrigo Antonio de Carvalho⁵, [Mayara Mitiko Yoshihara](#)⁶

RESUMO: A água, um recurso natural de suma importância para a manutenção da vida em nosso planeta, é também indispensável para as diversas atividades criadas pelo ser humano. A poluição dos recursos hídricos gerada por metais pesados tóxicos tem recebido uma especial atenção em função dos efeitos causados pela sua toxicidade. Neste contexto, este trabalho objetivou avaliar a eficácia do uso da casca de Pinus (*Pinus elliotti*) como adsorvente do metal pesado tóxico Cromo (Cr) de soluções contaminadas. O material adsorvente foi produzido a partir da moagem da casca de pinus, o qual foi adicionado em erlenmeyers juntamente com solução contaminada em diferentes concentrações preparadas a partir de soluções padrão do metal estudado. O experimento de adsorção foi conduzido em duas condições de pH. Após a agitação, com rotação e temperatura constantes, retirou-se uma alíquota de cada solução e realizada a determinação do metal (Cr) em EAA (Chama). A casca de Pinus mostrou ser eficiente na remoção do metal pesado tóxico Cr proveniente de soluções contaminadas, sendo a capacidade de adsorção da casca dependente do pH da solução.

PALAVRAS-CHAVE: Fitoadsorção, Metal Pesado Tóxico, Água

UTILIZATION OF RIND OF PINUS (*Pinus elliotti*) FOR ADSORPTION OF CHROMIUM (Cr) FROM CONTAMINATED SOLUTIONS

ABSTRACT: Water, a natural resource critical to sustaining life on our planet, is also essential for the various activities developed by humans. The pollution of the water resources generated by toxic heavy metals has received special attention in function of the effects caused by her toxicity. In this context, this work objectified to evaluate the effectiveness of the use of the rind of Pinus (*Pinus elliotti*) as adsorbent of the metal heavy toxic Chromium (Cr) from contaminated solutions. The adsorbent material was produced from the milling of the rind of pinus, which was added in erlenmeyers with contaminated solution in different concentrations prepared from standard solutions of the studied metal. The adsorption experiment was conducted at two pH conditions. After the agitation, with constant rotation and temperature, was withdraw an aliquot of each solution and performed the determination of the metals (Cr) in AAS (Flame). The rind of pine proved to be effective in removing the toxic heavy metal Cr from contaminated solutions, and the adsorption capacity of the rind depends on the pH of the solution.

KEYWORDS: Phytoadsorption, Toxic Heavy Metal, Water

¹ Contribuição original e inédita. Não está sendo avaliada para publicação por outra revista/evento.

² Acadêmico do curso de Agronomia na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA). Marechal Cândido Rondon, PR. leonardostrey@yahoo.com.br

³ Professor Doutor do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE) - Campus de Marechal Cândido Rondon. Pós-Doutorando na Universidade Federal de Goiás (UFG) Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA).

⁴ Mestrando em Agronomia na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA). Marechal Cândido Rondon, PR.

⁵ Acadêmico do curso de Zootecnia na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA). Marechal Cândido Rondon, PR.

⁶ Acadêmica do curso de Zootecnia na Universidade Estadual do Oeste do Paraná (UNIOESTE). Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA). Marechal Cândido Rondon, PR.

INTRODUÇÃO

A água, apesar de ser um dos mais importantes fatores da preservação da vida, em vias de se tornar escassa em nosso planeta, está sendo contaminada com o despejo de rejeitos industriais e urbanos e de várias outras atividades humanas (OLIVEIRA et al., 2001).

A ação humana provoca grandes alterações no meio ambiente, seja de forma positiva ou negativa (GASPAR, 2003). O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas, como fósseis e minerais associados ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de graves problemas ambientais em função da geração de resíduos contendo metais pesados tóxicos (MOREIRA, 2004).

De acordo com DUFFUS (2002) o termo metal pesado, do inglês "heavy metal", é muitas vezes utilizado com conotações de poluição e toxicidade. "Heavy" no uso convencional implica alta densidade e "Metal" no uso convencional refere-se ao elemento puro ou uma liga de elementos metálicos. A expressão metal pesado se aplica aos elementos que possuem massa específica maior que $5,00 \text{ g cm}^{-3}$ ou que tenham número atômico maior do que 20,00 (GONÇALVES Jr. et al., 2000).

O Cr possui número atômico 24 e densidade $7,18 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA – CAMPOS, 2007), sendo o vigésimo elemento mais abundante na crosta terrestre. Na tabela periódica apresenta-se como elemento químico de transição, possuindo dois estados de ionização (Cr^{3+} e Cr^{6+}). A população humana pode ser contaminada por Cr na ingestão de alimento e águas contaminadas, além da inalação de ar (CETESB, 2007).

Segundo RUBIO E SCHNEIDER (2003), há grande interesse em encontrar meios que possibilitem a descontaminação do meio ambiente. Uma das alternativas para a descontaminação ambiental é o uso de fitorremediação, que é definida como o uso de sistemas vegetais e biomassas a fim de adsorver, remover, degradar ou isolar substâncias tóxicas do ambiente. Essas biomassas podem suportar vários ciclos de sorção e desorção e podem ser usadas em processos similares aos utilizados para carvão ativado e resinas de troca iônica.

O processo de adsorção é geralmente usado na remoção de compostos orgânicos, presentes em muitos efluentes industriais, e cuja remoção se torna difícil por processos de tratamentos convencionais. Desta forma, é muito comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção (NÓBREGA, 2001).

Diversos são os materiais adsorventes utilizados em técnicas de adsorção para a remoção dos resíduos metálicos gerados, sejam eles orgânicos (carvão ativado, biomassas etc.) ou inorgânicos (zeólitas, argilas etc.), sendo estes naturais ou sintéticos (AKLIL et al., 2004).

Materiais alternativos tais como subprodutos e resíduos de processos industriais têm sido avaliados devido a suas alta disponibilidade e acessibilidade, eficiência e a suas alta competitividade em relação às resinas de troca iônica e carvão ativado (VALDMAN et al., 2001), pois podem ser usados como adsorventes que promovem a retenção seletiva e reversível de cátions metálicos presentes nos efluentes industriais.

O processo adsorptivo pode ser avaliado quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é adsorvido por unidade de massa do biossorvente e a concentração do metal em solução no equilíbrio a uma determinada temperatura constante. (SALEHIZADEH et al., 2003).

As isotermas de adsorção são curvas extremamente úteis, pois indicam a forma como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto; se a purificação requerida pode ser obtida; fornece uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá e fornece informações que determinam se o adsorvente pode ser viável para a purificação do líquido (MORENO-CASTILLHA, 2004).

De acordo com TEIXEIRA (2003), os resíduos florestais (cascas, folhas, galhos, etc.) gerados pelas empresas de diversos segmentos industriais de base florestal não têm sido aproveitados corretamente devido ao desconhecimento ou a inexistência de tecnologias disponíveis a serem transferidas. Assim sendo, têm sido utilizado de forma menos valorizada, como na queima direta em sistemas de geração de energia. A quantidade de resíduos oriundos das indústrias madeireiras e de resíduos da exploração florestal, como as cascas, é bastante elevada.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia do uso da casca de *Pinus* (*Pinus elliotti*) como adsorvente dos metais pesados tóxicos Cd, Pb e Cr proveniente de águas contaminadas, bem como a dependência do processo de adsorção em relação ao pH da solução.

MATERIAL E MÉTODOS

A espécie escolhida para o experimento foi o *Pinus elliotti*, sendo que a casca das árvores foram coletadas e testadas como adsorventes no município de Marechal Cândido Rondon - PR. As amostras de casca foram retiradas de três posições no tronco, sendo elas na base, no meio e no topo, de modo que o tronco fosse integralmente representado.

Após coleta o material foi encaminhado ao Laboratório de Química Instrumental e Ambiental da UNIOESTE, *campus* de Marechal Cândido Rondon-PR, sendo inicialmente seco em estufa com circulação forçada de ar a 103 ± 2 °C por 48 h e triturado com granulometria média de 0,30 mm. Em seguida o material foi peneirado em peneira de 60 mesh de modo a garantir que fossem utilizadas no experimento apenas as partículas inferiores a 0,25 mm.

Antes da instalação do experimento retirou-se uma alíquota do material adsorvente para determinação da concentração do metal pesado tóxico Cr. Para tanto foi realizada digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) e determinações por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ & SPERLING, 1999), sendo encontrada uma concentração de $2,00 \mu\text{g g}^{-1}$ de Cr no material adsorvente.

Em balões volumétricos de 1000 mL foram preparadas, separadamente, soluções padrão de 100 mg L^{-1} de Cr utilizando padrão certificado de 1000 mg L^{-1} do metal.

O experimento de adsorção foi conduzido em duas condições de pH: 5,0 e 7,0 e desta forma, as soluções contendo o metal estudado foram ajustadas anteriormente com soluções de HCl ou NaOH com concentrações de $0,100 \text{ mol L}^{-1}$.

Em erlenmeyers de 125 mL, previamente limpos e secos, foram adicionados 500 mg do material adsorvente e 50 mL de solução contaminada em diferentes concentrações, sendo elas de 10,00, 20,00, 30,00, 40,00, 50,00, 60,00, 70,00, 80,00 e 90,00 mg L^{-1} , preparadas a partir da solução padrão de 100 mg L^{-1} do metal pesado tóxico.

Os erlenmeyers foram agitados durante 3 h a uma rotação de 200 rpm na temperatura de 25 °C. Após a agitação, as amostras foram filtradas e em seguida retirou-se uma alíquota de 10 mL de cada solução para determinação do metal estudado (Cr) em EAA(Chama) utilizando curvas com padrão certificado para o metal (WELZ & SPERLING, 1999).

A quantidade adsorvida do metal foi determinada empregando-se a seguinte equação:

$$q = \frac{(C_0 - C_{eq})}{m} V$$

onde q é a quantidade do metal adsorvida (mg g^{-1}), m é a massa do material adsorvente utilizada (g), C_0 é a concentração inicial da solução (mg L^{-1}), C_{eq} é a concentração do metal em equilíbrio na solução (mg L^{-1}) e V é o volume (L).

A partir da determinação da quantidade adsorvida foram desenvolvidas isotermas de adsorção para o metal (Cr) em ambas as condições de pH (5,0 e 7,0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir dos resultados obtidos da concentração do metal em equilíbrio na solução (C_{eq}), pode-se calcular os valores da quantidade de metal adsorvida (q) e porcentagem de remoção (%R) do metal da solução. Na Tabela 1 encontram-se os valores da massa de adsorvente utilizada, concentração inicial do metal na solução (C_0), concentração do metal em equilíbrio na solução (C_{eq}), quantidade de metal adsorvida (q) e porcentagem de remoção (%R) de Cr da solução em condição de pH 5,0.

TABELA 1 - Estudos de adsorção de Cr em condição de pH 5,0

	Massa (g)	C_0 (mg L ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	%R
1	0,5097	10,00	1,27	0,40	87,30
2	0,5504	20,00	2,63	2,24	86,85
3	0,5096	30,00	3,25	3,20	89,17
4	0,5171	40,00	4,45	4,62	88,88
5	0,5061	50,00	4,64	5,03	90,72
6	0,5067	60,00	5,13	5,41	91,45
7	0,5101	70,00	5,31	6,37	92,41
8	0,5106	80,00	5,93	7,26	92,59
9	0,5136	90,00	6,43	7,69	92,86

Temperatura 25 °C, tempo de contato e agitação 3 h e velocidade de agitação de 200 rpm.

A porcentagem média de remoção de Cr observada na Tabela 1 é de 90,25%. Pode ser observado ainda que com o incremento nas concentrações iniciais de Cr na solução houve também uma tendência ao aumento na porcentagem de remoção de Cr pela casca de pinus. Esse fato pode ter ocorrido, devido ao aumento de íons na solução em contato com os sítios de adsorção do adsorvente.

A curva de adsorção de Cr pela casca de pinus em condição de pH 5,0 está representada na Figura 1, onde o comportamento da curva se mostra favorável e é evidenciado o modelo proposto por Langmuir.

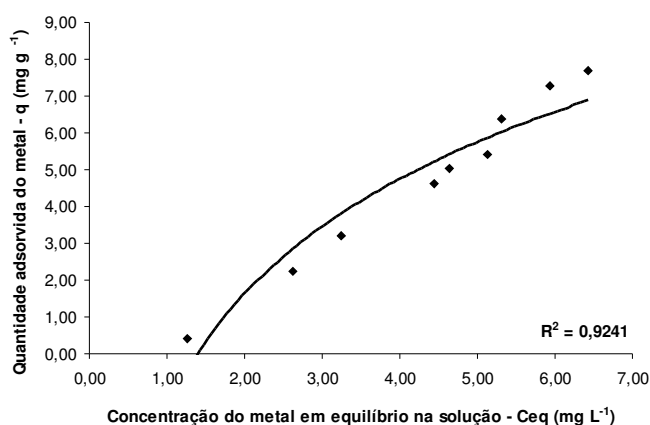


FIGURA 1. Isoterma de adsorção para Cr. pH 5,0.

Na Tabela 2 estão relacionados os valores da massa de adsorvente utilizada (Massa), concentração inicial do metal na solução (C_0) concentração do metal em equilíbrio na solução (C_{eq}), quantidade de metal adsorvida (q) e porcentagem de remoção (%R) de Cr pela casca de pinus em condição de pH 5,0 dados obtidos de adsorção do Cr em condição de pH 7,0.

Nesta condição tem-se uma remoção de Cr da solução de 89,52%, da mesma forma pode-se observar também que à medida que a concentração da solução inicial aumenta, a porcentagem de remoção apresenta uma tendência ao aumento.

TABELA 2 - Estudos de adsorção de Cr em condição de pH 7,0

	Massa (g)	C_0 (mg L ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	%R
1	0,5113	10,00	1,36	0,45	86,40
2	0,5084	20,00	2,77	1,68	86,15
3	0,5160	30,00	3,30	2,59	89,00
4	0,5143	40,00	4,55	3,60	88,63
5	0,5115	50,00	5,21	4,38	89,58
6	0,5079	60,00	5,67	5,35	90,55
7	0,5263	70,00	6,13	6,07	91,24
8	0,5161	80,00	6,49	7,12	91,89
9	0,5216	90,00	6,94	7,96	92,29

Temperatura 25 °C, tempo de contato e agitação 3 h e velocidade de agitação de 200 rpm.

Na Figura 2 está ilustrada a isoterma de adsorção para o metal Cr em condição de pH 7,0.

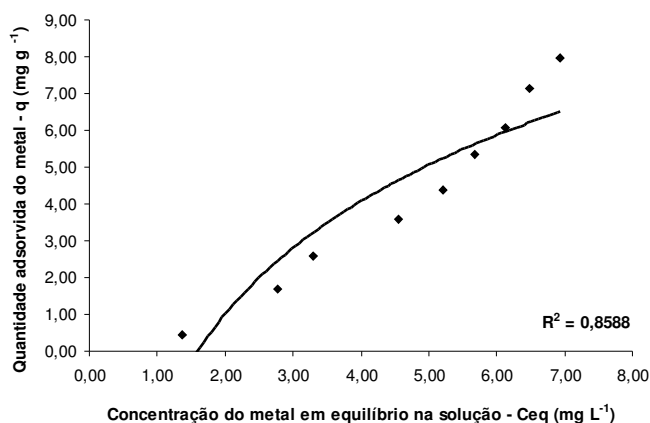


FIGURA 2. Isoterma de adsorção para Cr. pH 7,0.

Na curva de adsorção para Cr em condição de pH 7,0 pode-se observar novamente um comportamento favorável, onde o modelo proposto por Langmuir é evidenciado.

A capacidade de remoção de Cr pela casca de Pinus mostra-se dependente do pH da solução (Figura 3), onde em pH 5,0 observa-se uma remoção mais efetiva em relação ao pH 7,0.

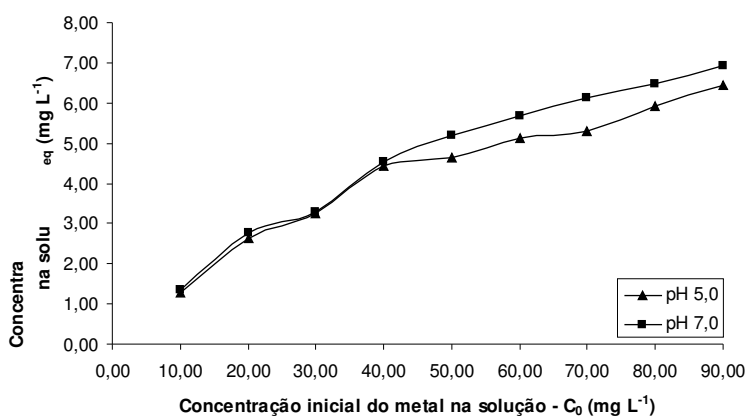


FIGURA 3. Capacidade de remoção de Cr pela casca de Pinus em função do pH da solução.

A redução da capacidade de adsorção da casca de pinus com relação ao Cr, pelo aumento do valor do pH, pode ser devido à redução de solubilidade da espécie metálica. Dependendo das condições de pH e da espécie predominante na solução, o Cr pode reagir com a celulose, hemicelulose ou lignina. Dados na literatura indicam que o Cr^{6+} é reduzido a Cr^{3+} , sendo que alguns autores assumem que só uma parte do Cr^{6+} é reduzida, enquanto outros assumem que a redução é completa, com a redução da espécie metálica espera-se a oxidação da biomassa, estas interações conduzem à diminuição das ligações C-OH e C-O-C e o incremento das ligações C=O e COOH (GABALLAH et al, 1998).

CONCLUSÕES

Com este trabalho pode-se concluir que a casca de pinus (*Pinus elliotti*), é eficiente na adsorção e remoção do metal pesado tóxico Cr proveniente de soluções contaminadas e o processo de adsorção é dependente do pH da solução, sendo que em pH 5,0 a adsorção de Cr se mostrou mais efetiva.

Os resultados obtidos nas isotermas de adsorção de evidenciaram que a casca de pinus (*Pinus elliotti*) é um ótimo material adsorvente, sendo recomendado para remoção de poluentes e tratamento de corpos hídricos contaminados com metal pesado tóxico Cr.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKLIL, A.; MOUFLIH, M.; SEBTI, S. Removal of metal ions from water by using calcined as a new absorbent. **Journal of Hazardous Materials**. v. 112, n. 3, p. 183-190, 2004.

AOAC. **Official methods of analysis**. 18 ed. Maryland: AOAC, p. 3000. 2005.

AVILA-CAMPOS, M.J. **Metais Pesados e seus Efeitos**. Disponível em: <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm> Acesso em: 24 de Julho de 2007.

CETESB. **Licenciamento ambiental. 2007**. Disponível em: www.cetesb.sp.gov.br/licenciamento/onde_fazer/define_licenciamento.asp. Acesso em: 14 fev. 2008.

DUFFUS, J. H. "Heavy metals" – a meaningless term? Pure and Applied Chemistry (**IUPAC Technical Report**). v. 74, n. 5, p. 793-807, 2002.

GABALLAH, I.; KILBETUS, G. Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, **Journal of Geochemical Exploration**. v. 62, p. 248-286, 1998.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

GONÇALVES Jr., A. C.; LUCHESE, E. B. di; LENZI, E. Evaluation of phytoavailability of the cadmium, lead and chromium in soybean cultivated in the latossolo vermelho escuro, treated with commercial fertilizers. **Química Nova**. vol.23, n. 2, 2000.

MOREIRA, C. S.; **Adsorção competitiva de cádmio, cobre, níquel e zinco em solos**. 2004. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Brasil.

MORENO-CASTILLA, C., Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. **Carbon**. 42: 83, 2004.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

OLIVEIRA, J.A.; CAMBRAIA, J.; CANO, M. A. O.; JORDÃO, C.P. Absorção e acúmulo de cádmio e seus efeitos sobre o crescimento relativo de plantas de Aguapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**. 13 (3): 329-341, 2001.

RUBIO, J.; SCHENEIDER, I. A. H. **Plantas aquáticas: adsorventes naturais para a melhoria da qualidade das águas**. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2003.

SALEHIZADEH, H.; SHOJAOSADATI, S. A.; **Recursos Hídricos**. 2003, v. 37, p. 4231.

TEIXEIRA, L. C. Resíduos florestais: tecnologias disponíveis e suas tendências de uso. In: SEMINARIO DE PRODUTOS SÓLIDOS DE MADEIRA DE EUCALIPTO, 2003. Belo Horizonte. **Anais...** Viçosa. UFV. p. 191 – 203. 2003.

VALDMAN, E.; ERIJMAN, L.; PESSOA, F. L. P.; LEITE, S. G. F. Continuous biosorption of Cu and Zn by immobilized waste biomass *Sargassum sp*. **Process Biochemistry**. v. 36, n.8-9, p. 869-873, 2001.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2 ed. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941 p.