

REMOÇÃO DE CHUMBO (Pb) DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS UTILIZANDO CASCA DE PINUS (*Pinus elliotti*) COMO MATERIAL ADSORVENTE¹

Leonardo Strey², Afonso Celso Gonçalves Jr.³, Herbert Nacke⁴, Gustavo Ferreira Coelho⁵,
Valdinei Rodrigues⁶

RESUMO: O crescente consumo, produção e exploração de matérias primas associadas ao crescimento da população nas últimas décadas têm causado uma série de problemas ao meio ambiente, dentre os quais pode-se citar a poluição dos recursos hídricos com metais pesados tóxicos. Tendo em vista esse grave problema, o presente trabalho teve como objetivo a remoção de Chumbo (Pb) de soluções contaminadas utilizando a casca de Pinus (*Pinus elliotti*) como material adsorvente. Em erlenmeyers foram adicionados 500 mg do material adsorvente, proveniente da moagem da casca de pinus, e solução contaminada em diferentes concentrações preparadas a partir de solução padrão do metal. O experimento de adsorção foi conduzido em duas condições de pH. Após a agitação, com rotação de 200 rpm a temperatura constante de 25°C, retirou-se uma alíquota de cada solução e realizada a determinação do metal (Pb) em EAA (Chama). A casca de Pinus mostrou ser eficiente na remoção de Pb de solução contaminada, sendo que em ambas as condições de pH a capacidade de adsorção da casca mostrou-se semelhantemente eficiente.

PALAVRAS-CHAVE: Adsorção, Metal Pesado Tóxico, Água

REMOVAL OF LEAD (Pb) FROM CONTAMINATED SOLUTIONS USING THE RIND OF PINE (*Pinus elliotti*) AS ADSORBENT MATERIAL

ABSTRACT: The increasing consumption, production and exploration of raw materials associates to the growth of the population in the last few decades have caused a series of problems to the environment, amongst which the pollution of the water resources with toxic heavy metals. In view of this serious problem, the objective of this work was the Lead (Pb) removal of contaminated solutions using the rind of Pinus (*Pinus elliotti*) as adsorbent material. In erlenmeyers was added 500 mg of adsorbent material, proceeding from the milling of the rind of pinus, and contaminated solution in different concentrations prepared from standard solution of the metal. The adsorption experiment was conducted at two pH conditions. After the agitation, with rotation of 200 rpm at a constant temperature of 25 ° C, withdrew an aliquot of each solution and performed the determination of metal (Pb) in AAS (Flame). The rind of pine proved to be efficient in removing Pb from contaminated solution, and in both pH conditions the adsorption capacity of the rind proved to be similarly efficient.

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

⁶ 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.

INTRODUÇÃO

No Brasil potencial hídrico superficial hídrico representa 12% da água doce existente no planeta e 58% da América do Sul. Apesar da grande disponibilidade de água no país, o processo de crescimento desordenado das cidades tem acarretado em perdas na quantidade e principalmente na qualidade de nossas águas (POVINELLI, 2007).

A contaminação ambiental por agentes químicos tem ocorrido de forma intencional ou acidental, principalmente a partir de fontes não naturais e em decorrência da atividade humana. Lançamentos de poluentes metálicos provenientes de atividades industriais ou de mineração, principalmente, têm contribuído para o aumento dos níveis naturais de metais pesados tóxicos em ambientes aquáticos. Estes são oriundos da extração de minérios, queima de combustíveis, processos industriais e utilização de fertilizantes (COSTA, 2001).

Alguns metais pesados são substâncias altamente tóxicas e não são compatíveis com a maioria dos tratamentos biológicos de efluentes existentes. Dessa forma, efluentes contendo esses metais não devem ser descartados na rede pública, para tratamento em conjunto com o esgoto doméstico. (ALESSANDRETTI et al., 2005). A expressão metal pesado se aplica a 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 Pb possui número atômico 82 e densidade $11,35 \text{ g cm}^{-3}$ (AVILA – CAMPOS, 2007). Devido a sua grande utilização industrial é um dos contaminantes mais comuns do meio ambiente, estando presente na água devido às cargas de efluentes industriais, bem como devido ao uso indevido de tintas e tubulações e acessórios a base de chumbo. Assim todos os seres humanos têm Pb em seu organismo proveniente da exposição às fontes exógenas (ATSDR, 2005).

A remoção dos metais contaminantes geralmente é realizada por precipitação química. Embora este método seja relativamente simples e econômico, gera um grande volume de lodo e pode apresentar concentrações residuais de metais acima das normas de lançamento vigentes, sendo necessária a aplicação de um processo complementar para o polimento final do efluente (ALESSANDRETTI, et al. 2005).

A adsorção é um processo espontâneo de transferência que ocorre sempre que uma superfície de um sólido é exposta a um gás ou um líquido. Este material sólido apresenta a propriedade de reter uma ou mais espécies de moléculas ou íons presentes na solução (XU et al., 2002). É comum utilizar-se a adsorção para tratamento de efluentes com metais pesados, sendo um processo bastante eficiente na sua remoção (NÓBREGA, 2001).

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente por meio das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do metal que é sorvido 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).

O modelo de Langmuir foi proposto por Langmuir em 1918 e foi a primeira isoterma a assumir que ocorre a formação de uma monocamada sobre o adsorvente. Este modelo assume que a superfície do adsorvente é completamente homogênea, e apresenta bons resultados na adsorção sobre macrófitas, por exemplo (ÖZKAYA, 2005).

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). O principal adsorvente utilizado para a remoção de vários compostos orgânicos e íons metálicos é o carvão ativo. Porém, o alto custo deste material é um sério problema (GUPTA et

al., 2003). Entretanto, a procura de novos materiais biológicos de fonte renovável, baixo custo, fácil manuseio e com menor impacto ambiental vem sendo incentivada para este objetivo (AGARWAL et al., 2006).

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.

Resíduos madeireiros em aterros irregulares e se decompondo em elevadas quantidades liberam na solução do solo substâncias orgânicas problemáticas e em altas concentrações (chourumes) poluindo e interferindo negativamente no desenvolvimento de organismos vivos nas proximidades. Isso pode ter consequências drásticas, caso atinjam córregos, rios e o lençol freático (BUDZIAK et al., 2004).

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia do uso da casca de *Pinus* (*Pinus elliotti*) como adsorvente do metal pesado tóxico Pb 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 Pb. Para tanto foi realizada digestão nitroperclórica (AOAC, 2005) e determinações por espectrometria de absorção atômica, modalidade chama (EAA/chama) (WELZ & SPERLING, 1999), não sendo o metal detectado no material adsorvente.

Em balões volumétricos de 1000 mL foram preparadas, separadamente, soluções padrão de 100 mg L^{-1} de Pb 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 (Pb) 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:

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

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 (Pb) 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 Pb da solução em condição de pH 5,0.

Tabela 1 - Estudos de adsorção de Pb em condição de pH 5,0

	Massa (g)	C_0 (mg L^{-1})	C_{eq} (mg L^{-1})	q (mg g^{-1})	%R (%)
1	0,5115	10,00	0,00	0,98	100,00
2	0,5112	20,00	0,00	1,96	100,00
3	0,5123	30,00	0,28	2,90	99,07
4	0,5338	40,00	0,58	3,69	98,55
5	0,5198	50,00	1,06	4,71	97,88
6	0,5105	60,00	1,08	5,77	98,20
7	0,5198	70,00	1,19	6,62	98,30
8	0,5244	80,00	1,60	7,48	98,00
9	0,5090	90,00	2,26	8,62	97,49

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

Conforme observado na Tabela 1 a %R média do metal Pb pela casca de Pinus é de 98,61%, sendo observada uma tendência à diminuição na porcentagem de remoção de Pb da solução à medida que ocorre o incremento na concentração da solução.

Na Figura 1 está representada a isoterma de adsorção para o Pb em solução com condição de pH 5,0.

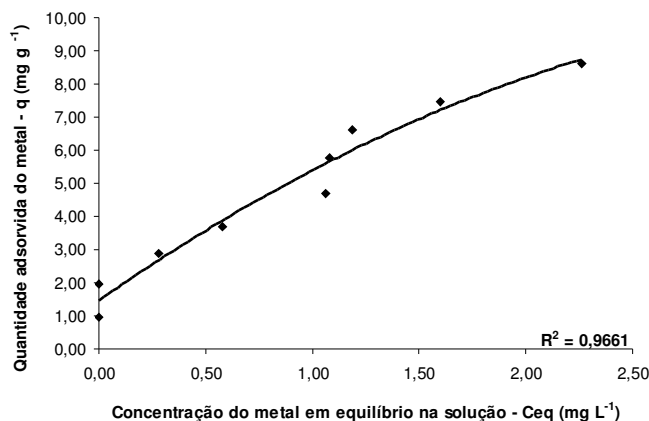


FIGURA 1. Isoterma de adsorção para Pb. pH 5,0.

O comportamento da curva se mostra favorável quanto à adsorção de Pb na solução em condição de pH 5,0, sendo evidenciado o modelo proposto por Langmuir.

Na Tabela 2 encontram-se 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) obtida para adsorção de Pb em condição de pH 7,0.

Tabela 2 - Estudos de adsorção de Pb em condição de pH 7,0

	Massa (g)	C_0 (mg L ⁻¹)	C_{eq} (mg L ⁻¹)	q (mg g ⁻¹)	%R
1	0,5074	10,00	0,02	0,98	99,80
2	0,5193	20,00	0,01	1,92	99,95
3	0,5283	30,00	0,12	2,83	99,60
4	0,5596	40,00	0,41	3,54	98,98
5	0,5070	50,00	0,49	4,88	99,02
6	0,5112	60,00	0,66	5,80	98,90
7	0,5095	70,00	1,26	6,75	98,20
8	0,5164	80,00	1,95	7,56	97,56
9	0,5219	90,00	2,29	8,40	97,46

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

Pode-se observar uma leve tendência à diminuição no percentual de remoção de Pb da solução, em função da elevação do pH e que praticamente não houve decréscimo de %R em função da concentração inicial de Pb na solução. A casca de Pinus apresentou %R médio de 98,83%.

A isoterma de adsorção obtida para o Pb em condição de pH 7,0 mostra um comportamento extremamente favorável (Figura 2), onde grandes quantidades podem ser adsorvidas com baixas concentrações na solução. Neste caso o modelo proposto por Langmuir é fortemente evidenciado.

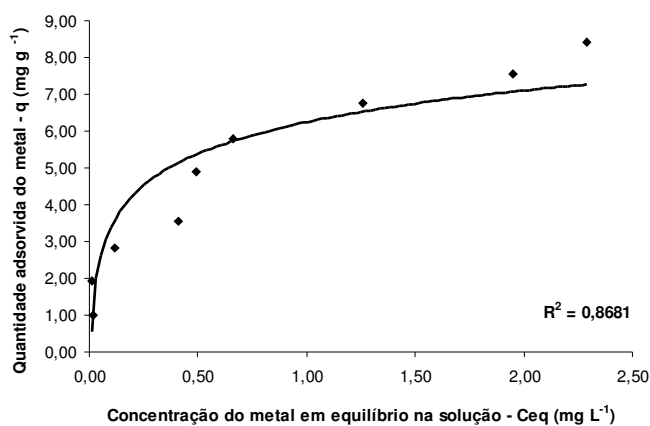


FIGURA 2. Isoterma de adsorção para Pb. pH 7,0.

A Figura 3 mostra a capacidade de adsorção de Pb pela casca de Pinus em função do pH da solução.

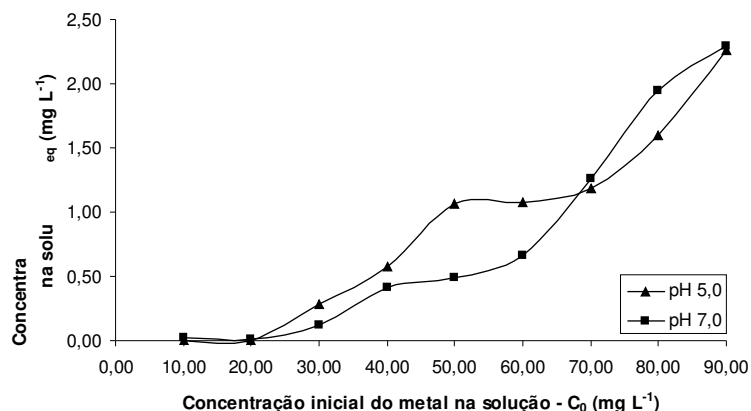


FIGURA 3. Capacidade de remoção de Pb pela casca de Pinus em função do pH da solução.

A adsorção de Pb se mostrou mais efetiva em condição de pH 7,0 em concentração inicial de solução abaixo de 70,00 mg L⁻¹, porém a partir deste valor de concentração inicial, em ambas as condições de pH (5,0 e 7,0), a adsorção de Pb pela casca de Pinus foi semelhante.

A literatura descreve o pH como um parâmetro de grande influência na remoção de Pb de meios líquidos. A adsorção de metais é inversamente proporcional à solubilidade do metal em solução aquosa, melhor condição de adsorção é esperada quando condições do meio fazem o metal menos solúvel. Segundo NETZER (1984) muitos metais ficam menos solúveis e formam hidróxidos e óxidos à medida que o pH aumenta.

CONCLUSÕES

Através dos estudos realizados concluiu-se que a casca de Pinus (*Pinus elliotti*), é eficiente na adsorção e remoção do metal pesado tóxico Pb provenientes de soluções contaminadas. Pode-se concluir a partir das isotermas de adsorção que a casca de Pinus (*Pinus elliotti*) é um bom material adsorvente, sendo recomendado para remoção de poluentes de corpos hídricos contaminados com Pb.

Quanto as condições de pH do experimento concluiu-se ainda que em ambas as condições (pH 5,0 e 7,0) a capacidade de adsorção da casca mostrou-se semelhantemente eficiente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGARWAL, G. S. Biosorption of aqueous chromium (VI) by Tamarindus indica seeds. **Bioresource technology**. v. 97, p. 949-956, 2006.

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.

ALESSANDRETI, T.; RABELO, A.P.B.; SOLER, J.G.M. Comparação do potencial de remoção de metais pesados por meio de adsorção usando algas e aguapés. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, Poços de Caldas, 2005. **Anais...** Poços de Caldas -MG, 2005.

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

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY [ATSDR]. **Toxicological profile of lead**. Atlanta, 2005. Disponível em <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.pdf>

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.

BUDZIAK, C. R.; MAIA, C. M. B. F.; MANGRICH, A. S. Transformações químicas da matéria orgânica durante a compostagem de resíduos da indústria madeireira. **Química Nova**. n. 27. p. 399-403. 2004

COSTA, J. B. **Avaliação ecotóxica da água e sedimento de tributários do reservatório de Barra Bonita (Médio Tietê Superior-SP)**. 2001. Tese de Doutorado. Departamento de Química – UFScar. São Carlos, São Paulo.

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.

GUPTA, V. K. Removal of cadmium and nickel from wastewater using bagasse fly ash - a sugar industry waste. **Water Research**. v. 37, p. 4038–4044, 2003.

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

NETZER, A. HUGHES, D. E. – Adsorption of Copper, Lead and Cobalt by activated carbon, **Water Research**. v. 18, n. 8, p. 927-933, 1984.

NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção**. 2001. Monografia. Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, UFRN, Natal/RN, Brasil.

ÖZKAYA, B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models. **Journal of Hazardous Materials**. B129 p.158 – 163, 2005.

POVINELLI, M., CHARLES, D. F. Diatom metrics for monitoring eutrophication in rivers of the United States. **Ecological Indicators**. n. 7, p. 48-70, 2007.

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

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

XU, Y.; NAKAJIMA, T.; OHKI, A. Adsorption and removal of arsenic (V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. **Journal of Hazardous materials**. v. 92, n. 3, p. 275-287, 2002.

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