

## APLICAÇÃO DA CASCA DE PINUS (*Pinus elliotti*) NA REMOÇÃO DE CÁDMIO DE SOLUÇÕES CONTAMINADAS<sup>1</sup>

Leonardo Strey<sup>2</sup>, Affonso Celso Gonçalves Jr.<sup>3</sup>, Herbert Nacke<sup>4</sup>, Gilmar Divino Gomes<sup>5</sup>, Ivair André Nava<sup>6</sup>

**RESUMO:** A água é essencial para a manutenção da vida no nosso planeta e seus múltiplos usos são indispensáveis para inúmeras atividades humanas, desde o abastecimento público e industrial até atividades de lazer e recreação, fatos estes, que demonstram a importância da preservação desse recurso natural. Portanto, este trabalho objetivou avaliar a aplicação da casca de Pinus (*Pinus elliotti*) na remoção do metal pesado tóxico Cádmio (Cd) de soluções contaminadas. O material adsorvente, produzido a partir da moagem da casca de pinus, foi adicionado em erlenmeyers juntamente com solução contaminada em diferentes concentrações preparadas a partir de soluções padrão de Cd. O experimento de adsorção foi conduzido em duas condições de pH. Os erlenmeyers foram agitados durante 3 h a uma rotação de 200 rpm em temperatura de 25 °C. Em seguida retirou-se uma alíquota de cada solução e realizou-se a determinação do metal (Cd) em EAA (Chama). A casca de Pinus mostrou ser eficiente na remoção do metal pesado tóxico Cd proveniente de soluções contaminadas, sendo a capacidade de adsorção da casca dependente do pH da solução.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adsorção, Metal Pesado Tóxico, Água

## APPLICATION OF RIND OF PINE (*Pinus elliotti*) TO REMOVAL CADMIUM (Cd) FROM CONTAMINATED SOLUTIONS

**ABSTRACT:** The water is essential for the maintenance of the life in our planet and his multiple uses are indispensable to a wide specter of the activities human beings, since the public and industrial supplying until activities of leisure and recreation, facts these, that demonstrate the importance of the preservation of this natural resources. Therefore, this work objectified to evaluate the application of the rind of Pinus (*Pinus elliotti*) in the removal of the toxic heavy metal Cadmium (Cd) from contaminated solutions. The adsorbent material, produced from the milling of the rind of pinus, was added in erlenmeyers with contaminated solutions at different concentrations prepared from standard solutions of Cd. The adsorption experiment was conducted at two pH conditions. The erlenmeyers was agitated for 3 hours at a speed of 200 rpm at 25 ° C. Than was withdraw an aliquot of each solution and performed the determination of the metal (Cd) in AAS (Flame). The rind of pine proved to be effective in removing the toxic heavy metal Cd from contaminated solutions, and the adsorption capacity of the rind depends on the pH of the solution.

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

<sup>2</sup> 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](mailto:leonardostrey@yahoo.com.br)

<sup>3</sup> 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).

<sup>4</sup> 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.

<sup>5</sup> Técnico do Laboratório de Química Ambiental e Instrumental (LQAI). Membro do Grupo de Estudos em Solos e Meio Ambiente (GESOMA). Centro de Ciências Agrárias. Marechal Cândido Rondon, PR.

<sup>6</sup> Doutorando 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.

**KEYWORDS:** Adsorption, Toxic Heavy Metal, Water

## INTRODUÇÃO

A contaminação das águas com metais pesados tóxicos, resultante das diversas atividades industriais e agrícolas, é uma das formas de contaminação do meio ambiente que mais tem trazido preocupação aos pesquisadores e órgãos governamentais envolvidos no controle de poluição. (OLIVEIRA et al., 2001). Os metais pesados tóxicos representam um grupo de poluentes que requer um tratamento especial, pois não são degradados biologicamente ou quimicamente de forma natural, principalmente em ambientes terrestres e em sedimentos aquáticos. Ao contrário, são acumulados e podem tornar-se ainda mais nocivos, quando reagem com alguns componentes dos solos e sedimentos encontrados nos efluentes poluídos (JORDÃO & PESSOA, 1993).

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.

O cádmio (Cd) possui número atômico 48 e densidade  $8,64 \text{ g cm}^{-3}$  (AVILA – CAMPOS, 2007) e vem sendo descrito como um dos elementos traços mais perigosos entre os metais contaminantes presentes nos alimentos e no meio ambiente, não apenas pelos altos níveis de toxicidade, mas também devido sua ampla distribuição e aplicação industrial (REILLY, 1991).

Uma alternativa bastante utilizada na remoção de metais pesados de águas residuais de processos industriais são os métodos convencionais de tratamento físico-químico: coagulação, floculação, sedimentação, filtração e ozonização. Entretanto, estes métodos são bastante onerosos e envolvem longos períodos de detenção, o que dificulta sua implementação (RAO et al., 2002). Um método bastante eficaz e versátil utilizado na remoção de metais tóxicos em solução aquosa é a adsorção (SOUSA, 2007).

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 biológicos convencionais, como também a desumificação de gases, recuperação de vapores de solventes dispendiosos, remoção da umidade da gasolina (NÓBREGA, 2001).

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).

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). 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.

Uma boa parte da árvore do *Pinus* colhida costuma não ser aproveitada. Isso acontece com a sua casca, que muitas vezes permanece como cobertura de solo da área florestal junto com as acículas e ramos e galhos finos. Isso tem vantagens ambientais para o solo, não restam dúvidas. Entretanto, outras vezes a casca é recolhida da floresta junto com as toras e vai-se acumular como resíduos de industrialização. Já existem diversos usos para a casca que, ao invés de ser descartada como resíduo, pode virar matéria-prima e ser utilizada na indústria e na agricultura (PINUSLETTER, 2008).

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação da casca de *Pinus* (*Pinus elliotti*) na remoção do metal pesado tóxico Cd 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  $103 \pm 2$  °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 Cd. 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  $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Cd utilizando padrão certificado de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  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  $\text{mg L}^{-1}$ , preparadas a partir da solução padrão de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  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 (Cd) 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 ( $\text{mg g}^{-1}$ ), m é a massa do material adsorvente utilizada (g),  $C_0$  é a concentração inicial da solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ),  $C_{eq}$  é a concentração do metal em equilíbrio na solução ( $\text{mg L}^{-1}$ ) e V é o volume (L).

A partir da determinação da quantidade adsorvida foram desenvolvidas isotermas de adsorção para o metal (Cd) 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 Cd da solução em condição de pH 5,0.

**Tabela 1** – Estudos de adsorção de Cd em condição de pH 5,0.

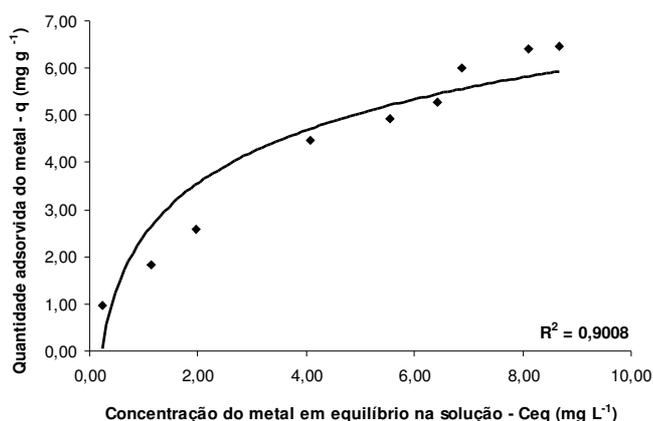
|   | Massa (g) | $C_0$ (mg L <sup>-1</sup> ) | $C_{eq}$ (mg L <sup>-1</sup> ) | $q$ (mg g <sup>-1</sup> ) | %R (%) |
|---|-----------|-----------------------------|--------------------------------|---------------------------|--------|
| 1 | 0,5093    | 10,00                       | 0,23                           | 0,96                      | 97,70  |
| 2 | 0,5127    | 20,00                       | 1,13                           | 1,84                      | 94,35  |
| 3 | 0,5220    | 30,00                       | 1,97                           | 2,59                      | 93,43  |
| 4 | 0,5197    | 40,00                       | 4,08                           | 4,46                      | 89,80  |
| 5 | 0,5160    | 50,00                       | 5,55                           | 4,92                      | 88,90  |
| 6 | 0,5148    | 60,00                       | 6,41                           | 5,29                      | 89,32  |
| 7 | 0,5247    | 70,00                       | 6,88                           | 6,01                      | 90,17  |
| 8 | 0,5102    | 80,00                       | 8,10                           | 6,40                      | 89,88  |
| 9 | 0,5178    | 90,00                       | 8,67                           | 6,46                      | 90,37  |

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

A porcentagem média de remoção de Cd da solução com pH 5,0 foi de 91,55% e pode ser observado que a partir das soluções com concentração acima de 10,00 mg L<sup>-1</sup> há uma tendência ao decréscimo na eficiência de remoção.

A Figura 1 mostra a curva de concentração de Cd da fase sólida ( $q$ ) em relação à concentração de Cd na fase líquida ( $C_{eq}$ ) em condição de pH 5,0.

Neste caso o comportamento da curva de adsorção se mostra favorável e o modelo proposto por Langmuir é evidenciado.



**FIGURA 1.** Isoterma de adsorção para Cd. pH 5,0,

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) de Cd pela casca de Pinus em condição de pH 7,0.

**Tabela 2** - Estudos de adsorção de Cd em condição de pH 7,0.

|   | Massa (g) | C <sub>0</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) | C <sub>eq</sub> (mg L <sup>-1</sup> ) | q (mg g <sup>-1</sup> ) | %R (%) |
|---|-----------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|--------|
| 1 | 0,5248    | 10,00                                | 0,40                                  | 0,91                    | 96,00  |
| 2 | 0,5367    | 20,00                                | 0,66                                  | 1,80                    | 96,70  |
| 3 | 0,5106    | 30,00                                | 1,46                                  | 2,79                    | 95,13  |
| 4 | 0,5133    | 40,00                                | 2,82                                  | 3,62                    | 92,95  |
| 5 | 0,5223    | 50,00                                | 3,98                                  | 4,41                    | 92,04  |
| 6 | 0,5477    | 60,00                                | 4,67                                  | 5,05                    | 92,22  |
| 7 | 0,5202    | 70,00                                | 6,09                                  | 6,11                    | 91,30  |
| 8 | 0,5166    | 80,00                                | 6,40                                  | 6,38                    | 92,00  |
| 9 | 0,5158    | 90,00                                | 6,92                                  | 6,86                    | 92,31  |

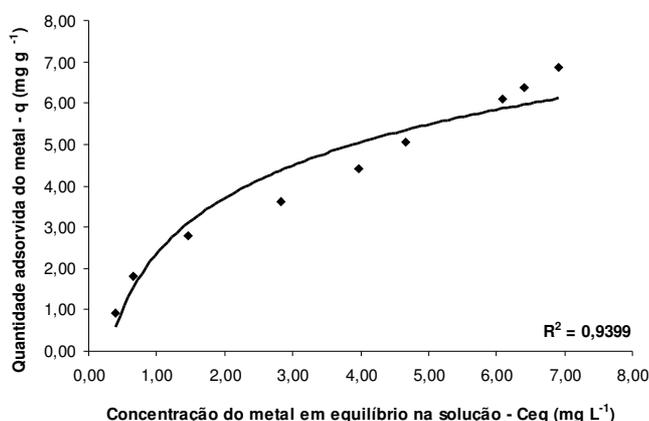
Temperatura 25 °C, tempo de contato e agitação 3 h e velocidade de agitação de 200 rpm.

Como observado na Tabela 2, o valor médio de remoção do metal Cd da solução é de 93,41% e a partir de soluções com concentração acima de 30,00 mg L<sup>-1</sup> há uma tendência ao decréscimo na eficiência de remoção de Cd da solução.

ALESSANDRETTI et al. (2005) estudando a adsorção de Cd pelo aguapé, demonstrou que em doses elevadas deste metal (acima de 20 μg mL<sup>-1</sup>), a adsorção tende a diminuir, segundo o autor este fato se deve a saturação do aguapé pelos íons Cd<sup>2+</sup>.

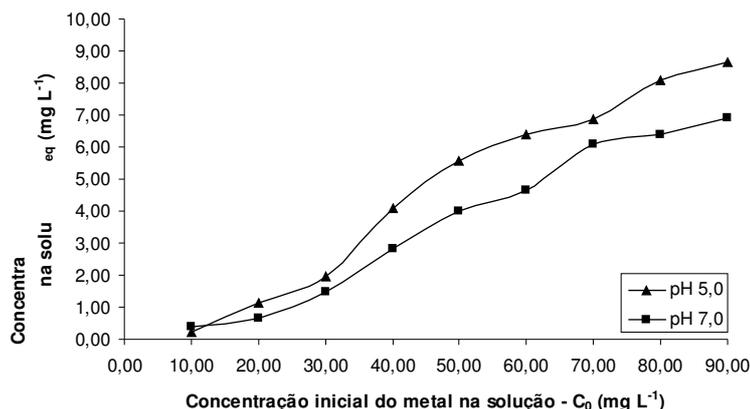
Em baixas concentrações iniciais do metal na solução, a proporção entre sítios ativos de adsorção e a quantidade de íons é elevada. Quando a concentração inicial de íons aumenta, os sítios ativos na superfície do adsorvente são saturados rapidamente, portanto, a eficiência na remoção diminui com o aumento da concentração inicial dos íons (CHANDRA et al., 2003).

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

**FIGURA 2.** Isotherma de adsorção para Cd. pH 7,0.

Neste caso o comportamento da curva se mostra também favorável e é evidenciado o modelo proposto por Langmuir. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia (GONÇALVES Jr., 2003).

A Figura 3 mostra a capacidade de adsorção da casca de Pinus em função do pH da solução. A adsorção de Cd pelo material adsorvente se apresenta mais eficaz em condição de pH 7,0 quando comparado ao pH 5,0.



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

O pH afeta a solubilidade dos metais e a ionização dos grupos funcionais presentes na superfície. Sua influência ocorre devido a uma competição, entre os íons do metal e os íons  $H^+$  presentes em solução, pelos sítios ativos da superfície da biomassa, além disso, a dependência da captura de íons pelo adsorvente em função do pH pode ser justificada pela associação e dissociação de alguns grupos funcionais presentes, como as carboxilas. É sabido que em baixos valores de pH a maioria dos grupos carboxila não se encontra dissociados, não podendo unir-se aos íons dos metais em solução, embora possam participar de reações de complexação. Quando o valor do pH aumenta uma maior quantidade de grupos funcionais (carboxilas) encontra-se com cargas negativas e podem atrair os íons de carga positiva (CHUBAR et al, 2004).

## CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos e nas isotermas de adsorção evidenciou-se que a casca de Pinus (*Pinus elliotti*) é eficiente na adsorção e remoção do metal pesado tóxico Cd proveniente de soluções contaminadas e pode ser recomendado para tratamento de corpos hídricos contaminados com o metal. Pode-se também concluir que o processo de adsorção é dependente do pH da solução, sendo que em pH 7,0 obteve-se uma melhor adsorção para Cd.

## 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.

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.

AVILA-CAMPOS, M.J. **Metais Pesados e seus Efeitos**. Disponível em: <[http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais\\_pesados\\_e\\_seus\\_efeitos.htm](http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm)> Acesso em: 24 de Julho de 2007.

CHANDRA, K.; KAMALA, C.T.; CHARY, N.; S.; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. **International Journal of Mineral Processing**. v. 68, p. 37-45, 2003.

CHUBAR, N., CARVALHO, J.R., NEIVA, M.J. Cork biomass as biosorbent for Cu (II), Zn (II) and Ni(II). **Colloids and Surfaces**. v. 230, p. 57-65, 2004.

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

GONÇALVES Jr., A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 2003. 102 p. Tese de Doutorado. UFSC. Florianópolis.

JORDÃO, E.P.; PESSOA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 3.ed., Rio de Janeiro: **Associação Brasileira de Engenharia Sanitárias - ABES**, 1993 - 681 p.

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. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. **Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação**, Natal/RN, Brasil. 2001.

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 Aguarapé e de Salvinia. **Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal**. 13 (3): 329-341, 2001.

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.

PINUSLETTER. **Cultivo e Reflorestamento com os Pinus**. Disponível em: <[http://www.celso-foelkel.com.br/pinus\\_01.html](http://www.celso-foelkel.com.br/pinus_01.html)> Acesso em: 6 de Outubro de 2008.

RAO, M.; PARWATE, A.V.; BHOLE, A.G. Removal of Cr and Ni from aqueous solution using bagasse and fly ash. **Waste management**. v. 22, p. 821-830, 2002.

REILLY, C. "Metal contamination of food", **London: Elsevier Applied Science**. Cap. 6, p.131-151. 1991.

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

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratada**. 2007. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Brasil.

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.

