

CARACTERIZAÇÃO DAS BIOMASSAS CASCA DO CUPUAÇU (THEOBROMA GRANDIFLORUM) E DO CAROÇO DO FRUTO DO AÇAIZEIRO (EUTERPE OLERACEA) PARA FINS DE REMOÇÃO DE METAIS POTENCIALMENTE TÓXICOS EM EFLUENTES DE LABORATÓRIO DE QUÍMICA

BIOMASS CHARACTERIZATION CUPUAÇU BARK (THEOBROMA GRANDIFLORUM) AND AÇAÍ FRUIT STONE (EUTERPE OLERACEA) BIOMASS FOR THE PURPOSE OF REMOVING POTENTIALLY TOXIC METALS FROM CHEMICAL LABORATORY EFFLUENTS

Helayne Santos de Sousa¹

Jorge Diniz de Oliveira²

Resumo: Os efluentes laboratoriais são fontes de contaminação que contribuem para graves impactos ambientais, principalmente os resíduos líquidos contendo metais pesados potencialmente tóxicos, quando descartados de forma inadequada. Uma alternativa de baixo custo e boa eficiência para a remoção dos íons metálicos é a biossorção. Esse trabalho teve o objetivo carac-

1 Acadêmica da Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão – UEMASUL

2 Docente da Universidade Estadual da Região Tocantina do Maranhão – UEMASUL



terizar as biomassas casca de cupuaçu e o caroço do fruto do açazeiro in natura e modificado com hidróxido de sódio através dos parâmetros: pH em água e KCl, grupos ácidos e básicos e o ponto de carga zero. Percebeu-se que as características estudadas afirmam que ambas as biomassas in natura e modificada são capazes de absorver metais potencialmente tóxicos.

Palavras-chave: Metais tóxicos. Biossorção. Caracterização

Abstrac: Laboratory effluents are sources of contamination that contribute to serious environmental impacts, especially liquid waste containing potentially toxic heavy metals, when improperly disposed of. A low-cost and good-efficiency alternative for removing metal ions is biosorp-

tion. The objective of this work was to characterize the biomass of cupuaçu husk and seed of the fruit of the açai palm in natura and modified with sodium hydroxide through the parameters: pH in water and KCl, acidic and basic groups and the point of zero charge. It was noticed that the studied characteristics affirm that both in natura and modified biomasses are capable of absorbing potentially toxic metals.

Keywords: Toxic metals. Biosorption. Description

Introdução

Os laboratórios de Química das Instituições de Ensino Superior são responsáveis pela geração de uma grande variedade de resíduos, provenientes das atividades de ensino e pesquisa e



sempre foi um assunto pouco discutido, apesar dos riscos que estes podem causar ao ambiente (Leite e Santos, 2019). A quantidade de resíduos gerados pelas universidades de um modo geral, não são considerados como impactantes ao meio ambiente, haja vista que a sociedade considera como impactantes atividades que geram grandes quantidades de resíduos.

Entretanto, esses resíduos contêm metais potencialmente tóxicos (MPT), que quando na forma dissolvido, ou mais propriamente na forma catiônica podem contaminar o solo, o ar, os recursos hídricos, entrar na cadeia alimentar humana e de outros animais ao serem absorvidos, primariamente pelas plantas e microrganismos. Em sua totalidade, em pequenas concentrações, estes são necessários ao metabolismo dos organismos

vivos. Entretanto, em concentrações maiores são geralmente tóxicos (Nuvolari et al., 2003).

O tratamento clássico de efluentes contendo metais envolve processos físico-químicos de precipitação, coagulação/floculação, eletrodialise, troca iônica e eletroquímica. Atualmente, o método mais utilizado tem sido a precipitação química, seguida de decantação e filtração (Spinelli et al., 2005).

Além desses, outros métodos tem sido proposto para o tratamento de resíduos contendo MPT como a biossorção, na qual consiste na adsorção de metais pesados por meio da utilização de resíduos agroindustriais como um adsorvente, ou seja, utilização de um bioadsorvente, ou também pelo emprego de micro-organismos vivos ou mortos, como bactérias, fungos ou leve-



duras (Nascimento et al., 2019), resíduos agroflorestais (Marques et al., 2020, Nascimento et al., 2016).

As vantagens desse método comparado com os convencionais são: baixo custo, possibilidade de reutilização do biossorvente, minimização do volume de lama química, tratamento de grandes volumes de efluente, alta eficiência ao tratar efluentes diluídos (Schiewer e Balaria, 2009).

Diante disso, o objetivo deste trabalho é investigar características como pH em água, pH em cloreto de potássio, ponto de carga zero e grupos ácidos e básicos das biomassas Casca do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*) e o caroço do fruto do açaizeiro (*Euterpe oleracea*) in natura e modificado com hidróxido de sódio para uma futura análise da

capacidade de biossorção de metais potencialmente tóxicos.

Metodologia

Obtenção e preparação da casca do cupuaçu in natura

As cascas do cupuaçu foram adquiridas no município de Montes Altos – MA, em agricultura de subsistência local. As cascas (exocarpo) foram lavadas em água de torneira, escovado com cerdas polipropileno e lavadas com água deionizada e secas em estufa a 60 °C, trituradas e posteriormente peneiradas em peneira de 0,045 mm, e armazenadas em frasco de polietileno a temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Obtenção e preparação do caroço do fruto do açaizeiro in natura

O caroço do fruto do



açazeiro foi obtido em fabricas de processamento no município de Imperatriz – MA. Os caroços foram lavados em agua de torneia, escovado com cerdas polipropileno e lavadas com água deionizada, secos em estufa a 60 °C, trituradas e peneiradas em peneira de 0,045 mm, e armazenadas em frasco de polietileno a temperatura ambiente ($\pm 28^{\circ}\text{C}$).

Preparação do material biossorvente modificado

Uma porção do material biossorvente foi reagido, separadamente, com 60 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹. As misturas foram agitadas por 2 horas e o líquido de ambas foi descartado. As biomassas foram então lavadas, com água deionizada, repetidas vezes, e secas a 60 °C, durante 24 horas. Decorrido esse

tempo de secagem, a temperatura foi aumentada para 120 °C e mantida durante 90 minutos (Nascimento e Oliveira, 2017).

Caracterização química do biossorvente

Determinação de pH em H₂O e KCl

Foram pesadas 5g das biomassas in natura e modificada separadamente, colocadas em erlenmeyers de 250 ml e acrescentado 75 ml de água destilada e KCl 0,1 mol L⁻¹ separadamente (relação de 1:15) e submetidas à agitação por 40 minutos. Após agitação as amostras foram deixadas em repouso por 1 hora. Em seguida foram feitas as medições do pH nas amostras (Raij et al., 2001). As análises serão feitas em triplicata. O pH das amostras determina as cargas presentes na



superfícies dos biossorventes.

Determinação do Ponto de Carga Zero

O procedimento consistiu em misturar 50 mg da biomassa com 50 mL de solução aquosa sob diferentes condições de pH inicial (1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11 e 12) e determinar o pH após 24 horas de equilíbrio. A solução com pH na faixa ácida é composta por diluente HCl 1 mol L⁻¹, e a solução de pH alcalino é composta por diluente solução NaOH 1 mol L⁻¹, pois as atividades desses dois reagentes estão próximas de suas concentrações. Portanto, PCZ corresponde à faixa onde o valor final de pH permanece constante independente do valor de pH_i, ou seja, comporta-se como um tampão. (Miura et al.,2010), (Nascimento; Oliveira,

2014).

Determinação dos grupos na superfície dos resíduos pelo Método de Boehm

A quantificação dos grupos funcionais de superfície foi realizada utilizando o método de titulação de Boehm (Boehm, 1994), com pequenas modificações. Soluções padrões de: HCl 0,1 mol L⁻¹, NaOH 0,1 mol L⁻¹, NaHCO₃ 0,1 mol L⁻¹ e Na₂CO₃ 0,1 mol L⁻¹ foram preparadas e padronizadas a fim de se obter a concentração. Molar real de cada uma delas.

Em frascos contendo 0,5 g da amostra, foram adicionados 50 mL de cada solução padrão separadamente. Este procedimento usou-se os brancos correspondentes em duplicatas cada um com 10 mL de cada solução



padrão sem adição da biomassa. Os frascos foram mantidos sob agitação por 24 horas.

Grupos básicos

Após a agitação da mistura contendo HCl 0,1 mol L⁻¹ e a amostra, foram coletados 10 mL do filtrado, que foram titulados com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, usando-se o indicador

fenolftaleína. Foi feita uma prova em branco, em duplicata, tomando-se os 10 mL da solução padrão de HCl 0,1 mol L⁻¹, sem a adição da amostra, e titulando-se com a solução padrão de NaOH 0,1 mol L⁻¹ da mesma forma anterior. A quantidade de grupos básicos (QB), em mol.g⁻¹, foi determinada pela Equação 1,

$$Q_B(\text{mol g}^{-1}) = \frac{(V_b - V_{am}) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \quad \text{Equação 1}$$

em que V_{am} é o volume gasto para titular a amostra (mL); V_b é o volume gasto para titular o branco (mL); M é a concentração real da solução de NaOH (mol L⁻¹); V_e é o volume de solução utilizado inicialmente (L); V_{al} é o volume da alíquota retirado do filtrado (mL); e m é a massa da amostra (g).

Grupos ácidos

Para a determinação dos grupos ácidos, foram coletados 10 mL do filtrado de cada mistura contendo as soluções padrão: NaOH, Na₂CO₃ e NaHCO₃ (0,1 mol L⁻¹) e adicionados, a cada uma delas, 10, 15 e 20 mL, res-



pectivamente de solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. A solução foi levada a aquecimento para eliminação do ácido carbônico formado e em seguida resfriada à temperatura ambiente para que fosse titulada com solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ usando-se a fenolftaleína como indicador. Um branco de cada solução básica foi preparado em duplicata e titulado da mesma forma. A quantidade de grupos carboxílicos (QC), lactônicos (QL) e fenólicos (QF) é dada pelas Equações 2, 3 e 4, respectivamente:

$$Q_C (mol g^{-1}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} \text{ Equação 2}$$

$$Q_L (mol g^{-1}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \text{ Equação 3}$$

$$Q_F (mol g^{-1}) = \frac{(V_{am} - V_b) \cdot M \cdot V_e}{V_{al} \cdot m} - Q_C \text{ Equação 4}$$

Resultados e discussões

A tabela 1 apresenta a média dos valores de pH em água, KCl de o ΔpH na superfície das biomassas in natura e

modificadas. De acordo com os valores na Tabela 1, é possível verificar um aumento do pH com tratamento indicando um aumento de grupos OH⁻ na superfície das biomassas



Tabela 1. Valores médio do $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH_{KCl} e ΔpH na biomassa in natura e modificada

Biomassas	$\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$	pH_{KCl}	ΔpH
Caroço do fruto do açaizeiro in natura	5,78	4,97	-0,81
Caroço do fruto do açaizeiro modificado	6,75	5,66	-1,09
Casca do cupuaçu in natura	6,06	5,72	-0,34
Casca do cupuaçu modificado	7,56	6,75	-0,81

$$\Delta\text{pH} = \text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$$

O ΔpH ($\text{pH}_{\text{KCl}} - \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$) relaciona-se com o balanço de cargas elétricas na superfície das biomassas. Quando $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}} > \text{pH}_{\text{KCl}}$ predominam cargas negativas, quando $\text{pH}_{\text{KCl}} > \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ predominam cargas positivas, mas quando o $\text{pH}_{\text{KCl}} = \text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ o número de cargas negativas e positivas são iguais (ponto de carga zero, ou PCZ). Os valores do ΔpH encontrado para ambas biomassas indi-

cam ocorrência cargas negativas em suas superfícies que as mesma tende a absorver cations.

A modificação da biomassa com hidróxido de sódio mostrou que os valores de pH aumentaram em relação a biomassa in natura devida o acréscimo de hidroxila OH^- .

Entende-se por (PCZ) o ponto referente ao pH onde a superfície possui carga neutra. De



acordo com este estudo observa-se que o (PCZ) da biomassa caroço do açaizeiro in natura, modificado, casca do cupuaçu in natura e modificado consistiu respectivamente a faixa de 3,05, 4,08, 2,06, 3,74, ou seja, nestas faixas de pH a superfície das biomassas em estudo não possuem cargas sendo, portanto de caráter neutro. Evidenciando que faixas de pH abaixo dos valores encon-

trados a adsorção é predominante de cargas negativas e acima dos valores a adsorção é predominante de cargas positivas. As figuras 1, 2, 3 e 4 representam o estudo do ponto de carga zero das biomassas caroço do açaizeiro in natura, modificado, casca do cupuaçu in natura e modificado respectivamente.

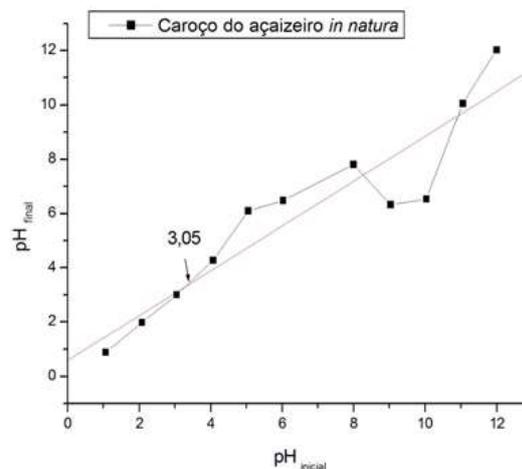


Figura 1: Estudo do ponto de carga zero da biomassa caroço do açaizeiro in natura



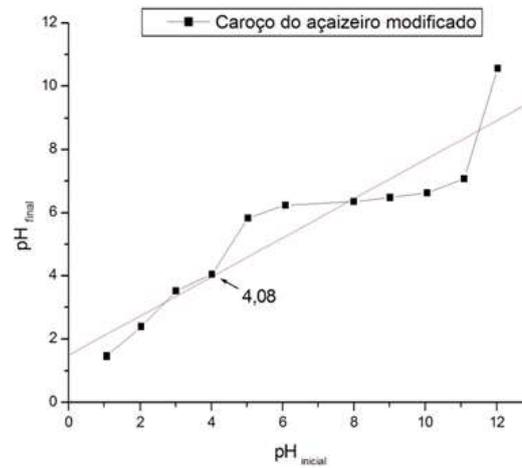


Figura 2: Estudo do ponto de carga zero da biomassa caroço do açaizeiro modificado

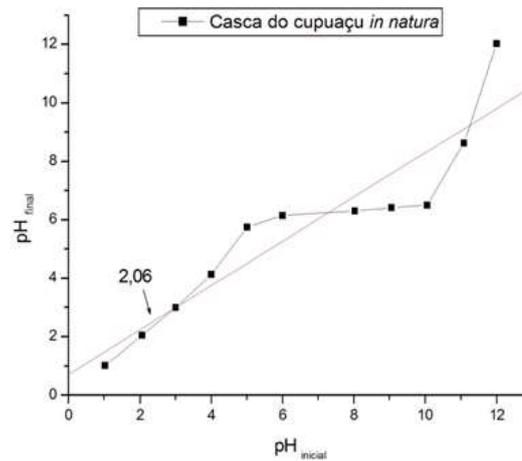


Figura 3: Estudo do ponto de carga zero da biomassa casca do cupuaçu *in natura*



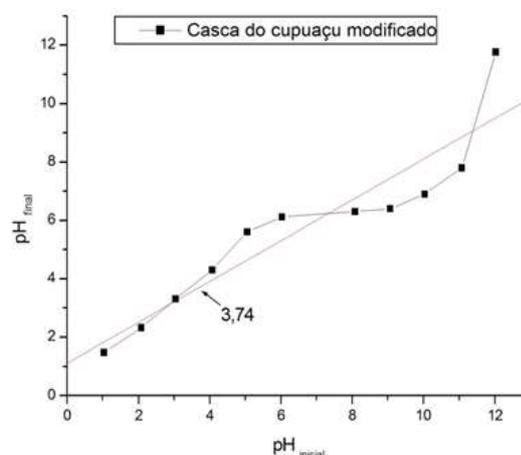


Figura 4: Estudo do ponto de carga zero da biomassa casca do cupuaçu modificado

Nos estudos de PCZ das biomassas serragem de madeira Teca, casca de Pequi e Orelha de pau de Nascimento, 2014 (Nascimento et al, 2014), demonstrou-se que aquelas possuem como características uma superfície de natureza ácida. Sendo, portanto acima do pH 3,7 ou PCZ 3,9 atuarem como biossorventes de cargas positivas $2+$ $2+$ como os metais potencialmente tóxicos Cd e Pb.

Na Tabela 2 está repre-

sentada a quantidade de grupos básicos encontrados nas biomassas caroço do fruto do açaizeiro e casca do cupuaçu em mol g⁻¹. A presença de grupos funcionais na superfície de biossorventes é essencial para o processo de biossorção por poderem contribuir retendo a espécie metálica. Os resultados demonstram que a modificação com hidróxido de sódio influenciou na redução de grupos básicos presente na superfície das biomassas. A biomassa cas-



ca do cupuaçu apresentou maior relação à biomassa caroço do fruto do açaizeiro. quantidade de grupos básicos em to do açaizeiro.

Tabela 2: Resultado dos grupos básicos das biomassas em estudo

Grupos básicos (mol g ⁻¹)	
Caroço do açaizeiro in natura	2x10 ⁻³
Caroço do açaizeiro modificado	1,3x10 ⁻³
Casca do cupuaçu in natura	6,5x10 ⁻³
Casca do cupuaçu modificado	1,6x10 ⁻³

Nos ensaios de das biomassas Casca de Pequi (Caryocar brasiliense Camb.) e Serragem de Madeira Teca (Tectona grandis) in natura e modificadas com ácido cítrico os resultados demonstram que a modificação com ácido cítrico influenciou na quantidade de grupos básicos presentes na superfície das biomassas em estudo. A serragem in natura apresentou quantidade considerável de grupos básicos

em sua superfície, sendo inclusive superior à biomassa casca de pequi. Entretanto, com a modificação, a quantidade de grupos básicos apresentada pela biomassa serragem modificada sofreu redução em relação à biomassa sem modificação (Nascimento e Oliveira, 2017)

Na Tabela 3 estão representados os valores encontrados referentes à quantidade de grupos ácidos presentes nas



biomassas em estudo em mol g⁻¹. A presença de grupos ácidos promove um caráter mais hidrofílico ao biossorvente, proporcionando a interação da espécie metálica dissolvida em meio aquoso (Silva et al., 2012)

Nota-se de acordo com a tabela, que as biomassas possuem predominantemente gru-

po lactônicos. A modificação da biomassa com hidróxido de sódio causou um aumento significativo de grupos carboxílicos, lactônicos e fenólicos nas superfícies dos biossorventes.

Tabela 3: Resultados dos grupos ácidos das biomassas em estudo

Grupos (mol g ⁻¹)			
	Carboxílicos	Lactônicos	Fenólicos
Caroço do açaizeiro in natura	1,8x10 ⁻³	1,84x10 ⁻³	4,7x10 ⁻³
Caroço do açaizeiro modificado	5,8x10 ⁻³	7,37x10 ⁻³	5,57x10 ⁻³
Casca do cupuaçu in natura	2,06x10 ⁻³	2,8x10 ⁻³	3,66x10 ⁻³
Casca do cupuaçu modificado	6,3x10 ⁻³	7,2x10 ⁻³	5,9x10 ⁻³

Os ensaios com casca de pequi e serragem mostram que ambas as biomassas possuem grupos carboxílicos em suas su-

perfícies, sendo o maior número encontrado nas biomassas que receberam tratamento com ácido cítrico. Das biomassas in na-



tura, o pequi apresentou o maior numero de grupos carboxílicos em sua superfície (Nascimento e Oliveira, 2017).

Conclusões

Diante dos cálculos de pH em água e KCl notou-se que os biossorventes em estudo apresentaram em sua superfície carga negativas possibilitando a absorção de íons metálicos por contem carga positiva. A análise do estudo do efeito do Ponto de Carga Zero segundo a metodologia de Regalbuto et al (2004) evidenciou que as biomassas caroço do fruto do açaizeiro in natura e modificado e da casca do cupuaçu in natura e modificada possuem como características uma superfície de natureza ácida. Sendo assim o tratamento aplicado nas biomassas casca de cupuaçu e

caroço de açaí não modificaram o equilíbrio das cargas elétricas na superfícies da biomassas estudadas.

A determinação de grupos ácidos e básicos segundo o método de Boehm demonstrou que as biomassas em estudo possuem estes grupos em sua superfície. A biomassa da casca do cupuaçu possui em relação ao caroço do fruto do açaizeiro uma maior quantidade de grupos básicos, sendo que o maior número foi encontrado na casca do cupuaçu in natura ($6,5 \times 10^{-3}$ mol g⁻¹) e a menor quantidade de grupos básicos foi encontrada no caroço do fruto do açaizeiro modificado ($1,3 \times 10^{-3}$ mol g⁻¹).

O estudo referente aos grupos ácidos evidenciou que tanto o a casca do cupuaçu como o caroço do fruto do açaizeiro, seja modificado ou in natura



possuem grupos carboxílicos em sua superfície. O maior número de grupos ácidos foi encontrado como já se esperava nas biomassas modificadas com hidróxido de sódio.

Portanto, através deste trabalho, percebe-se que as biomassas caroço do fruto do açazeiro e a casca do cupuaçu, ambas in natura e modificadas, apresentam características concordantes para a absorção de metais potencialmente tóxicos.

Referências bibliográficas

Afonso, Júlio et al. (2003), “Gerenciamento de resíduos laboratoriais: recuperação de elementos e preparo para descarte final”, Química Nova, v. 26, n. 4, p.602-611. Consultado a 04.02.2021, em: http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=4682

Boehm, H. P. (1994), “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons”, Carbon 32, 759. Consultado a 10.02.2021, em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0008622394900310?via%3Dihub>

Leite, Tamara Mayer, e Marlei Veiga dos Santos (2019), “Tratamento De resíduos De Cromo Gerados Nas Aulas De química analítica
Treatment of Chromium Residues Generated in Analytical Chemistry classes
Tratamiento De Residuos De Cromo Generados En Las Clases De química analítica”, REMEA - Revista Eletrônica Do Mestrado Em Educação Ambiental, nº 2 (abril):34-47. Página consultada: 15.12.2020, em: <https://doi.org/10.14295/remea>.



v0i2.8876.

Marques, Anieli et al. (2020), “Tratamento da Água Residuária da Bovinocultura Utilizando Resíduos Agroflorestais: Retenção de Poluentes Ambientais”, Revista Virtual de Química, v. 12, n.2, p. 335-344. Consultado a 20.12.2020, em: <http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/rv-q-250320-a2.pdf>

Miura, Aparecido et al. (2010), “Aplicação de casca de arroz na adsorção de íons Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , e Zn^{2+} ”, Química Nova, v. 33, n. 6. p. 1272-184.

Nascimento, Jéssica et al. (2019), “Chemical characterization of biomass flour of the babaçu coconut mesocarp (*Orbignya speciosa*) during biosorption process of copp”, Environmen-

tal Technology & Innovation, v.16, pp. 100440. Consultado a 15.12.2020, em: <https://agris.fao.org/agris-search/search.do?recordID=US201900410851>

Nascimento, Jéssica; Oliveira, Jorge (2014), “Caracterização das biomassas serragem de madeira teca (*Tectona grandis*), casca de pequi (*Caryocar brasiliense* Camb) e orelha de pau (*Pycnopus sanguineus*) pelo efeito do ponto de carga zero”, Revista de Química Industrial, n. 742, p.24-28, 1º trimestre. Consultado a 12.12.

Nascimento, Jéssica et al. (2016), “Uso da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico na biosorção de íons Cd (II) e Pb (II)”, *Ambiência*, v.12, n.4, p. 955 – 968. Consultado em: 13.01.2021,



em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/3501/pdf>

Nascimento, Jéssica; Oliveira, Jorge Diniz (2017), “Caracterização das Biomassas Casca de Pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) e Serragem de Madeira Teca (*Tectona grandis*) in natura e Modificadas com Ácido Cítrico Segundo a Metodologia de Determinação de Grupos Básicos e Ácidos de Boehm”, Revista Virtual de Química, v. 9, n. 3, p. 1087-1097. Consultado a 14.01.2021, em: <http://static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/NascimentoNoPrelo.pdf>

Nascimento, Jéssica et al. (2016), “Uso da serragem de madeira de Teca (*Tectona grandis*) modificada com ácido cítrico na biossorção de íons Cd (II) e Pb

(II)”, *Ambiência*, v.12, n.4, p. 955 – 968. Consultado a 26.12.2020, em: <https://revistas.unicentro.br/index.php/ambiencia/article/view/3501>

Nuvolari, Ariovaldo et al. (2003) *Esgoto sanitário: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola*. São Paulo: Edgard Blucher Ltda.

Raij, Bernado et al. (2001), “Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais”, Campinas: Instituto Agrônômico, 2001. 285 p. Consultado a 24.12.2020, em: http://www.iac.sp.gov.br/Publicacoes/arquivos/Raij_et_al_2001_Metod_Anal_IAC.pdf

Schiewer, S. e Balaria, A. (2009) *Biossorption of Pb²⁺ by Original and Protonated Citrus Peels:*



Equilibrium, Kinetics, and Mechanism. Chemical Engineering Journal, 146, 211-219

Silva, Ana (2012), “Caracterização de metabólitos não voláteis da cana-de-açúcar.” Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Consulta a 03.02.2021, em: <http://hdl.handle.net/11449/97965>

Spinelli, Viviane et al. (2005) Cinética e equilíbrio de adsorção dos oxianions Cr (VI), Mo (VI) e Se (VI) pelo sal de amônio quaternário de quitosana. Ciência e Tecnologia, v. 15, n. 3, 218-223. Consultado a 16.12.2020, em: <https://www.redalyc.org/pdf/470/47015312.pdf>

