

# ESTUDO DA CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DO MANGANÊS PELA BIOMASSA DE CUPUAÇU (*Theobroma grandiflorum* (Willd.ex Spreng.) Schum.) EM MEIO AQUOSO.

Francisco de Paula dos Santos Araújo<sup>1</sup>; Elba Vieira Mustafa<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Centro de Ensino Superior Fucapi - Fundação Centro de Pesquisa e Inovação Tecnológica. Cesf.

Coordenação de Engenharia Ambiental e Sanitária.

[francisco.7depaula@gmail.com](mailto:francisco.7depaula@gmail.com), [elba\\_mustafa@yahoo.com.br](mailto:elba_mustafa@yahoo.com.br)

## ***Abstract.***

Among the many environmental problems caused by industrial effluents that affect human health and the environment are the high concentrations of metals, such as mercury, lead, manganese, among others, which can cause changes in the genetic structure of cells and in the nervous system. central to living beings. Methodologically, it was adopted evaluation of the method of removal of metals in solution through Cupuaçu shells using UV-vis spectrophotometer.). The high cost for wastewater treatment due to the volume produced on an industrial scale shows the need to seek efficient, economically and environmentally viable alternative technologies. As a result, it was found that manganese in aqueous solution with (Samples diluted at 0.1 mmol L<sup>-1</sup> and 0.3 mmolL<sup>-1</sup> showed removal in the range of 78% to 90% of metals in water).This shows that cupuaçu peels can be used to remove metals from aqueous solutions to treat contaminated water.

**Resumo.** *Dentre os diversos problemas ambientais causados por efluentes industriais que acometem a **saúde humana** e o **meio ambiente**, tem-se as altas concentrações de metais, como mercúrio, chumbo, manganês entre outros, que podem causar alterações da estrutura genética das células e no sistema nervoso central dos seres vivos. Metodologicamente, adotou-se avaliação do método de remoção de metais em solução através de cascas de Cupuaçu utilizando espectrofotômetro UV-vis.). O custo elevado para o tratamento dos efluentes devido ao volume produzido em escala industrial mostra a necessidade de buscar tecnologias alternativas eficientes, econômico e ambientalmente viáveis. Como resultado, verificou-se que o manganês em solução aquosa, com (Amostras diluídas a 0,1 mmol L<sup>-1</sup> e 0,3 mmolL<sup>-1</sup> mostrou-se a remoção na faixa de 78% a 90% dos metais em água). Isto mostra que cascas do cupuaçu podem ser utilizadas em remoção de metais de soluções aquosas para tratar águas contaminadas.*

# 1 INTRODUÇÃO

Com o advento dos avanços tecnológicos, a problemática da poluição ambiental não deixou de ser acompanhada por agravamentos dos impactos causados pelas atividades industriais, imprescindíveis para a manutenção das atividades econômicas das cadeias produtivas que regem o funcionamento do mercado a nível global. Dentro destes aspectos, o tratamento de efluentes industriais apesar de já possuir diversos meios para seu tratamento para o descarte adequado, enfrenta o obstáculo do alto custo em decorrência do volume de efluentes (TAKEDA, 2003, ALMAGRO, 2015; SOUZA et al. 2015).

Para Farias (2007), as características e a composição de cada tipo de efluente é um dos aspectos que necessita de atenção, uma vez que tratamentos específicos precisam ser aplicados de acordo com sua classificação, o que cabe atenção ao: (i) local onde será descartado, (ii) às espécies que compõem o corpo hídrico, e (iii) às características físico-químicas alteram o nível de eficiência de cada tratamento.

Esse processo apresenta maior dificuldade quando é composto por metais que causam um impacto ainda maior quando em contato com o meio ambiente, podendo causar desordens a níveis catastróficos para a fauna e a flora (FARIAS, 2007).

A ideia de que o uso inadequado de um recurso hídrico pode gerar consequências em cadeia para a sociedade é inquestionável. Por este motivo é de extrema relevância que a comunidade científica caminhe na direção de soluções viáveis para o tratamento adequado para metais como Chumbo (Pb), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn), Cádmiu (Cd), e Manganês (Mn) que ao entrar em contato com o meio ambiente, corpos hídricos e consequentemente com o ser humano que causam desde diarreia, a danos irreversíveis no sistema nervoso central, medula, rins e câncer (BASÍLIO, 2005; FARIAS, 2007).

As principais fontes de poluição por metais pesados são efluentes industriais, principalmente da mineração e lavouras e galvanoplastia (AGUIAR, et al., 2002).

A remoção de poluentes dos efluentes é realizada através de métodos convencionais de tratamentos físico-químicos, que são: coagulação, floculação, filtração com carvão, apresentando como desvantagem o custo alto. Novas tecnologias são necessárias para remoções desses metais das águas de forma sustentável para indústrias (KADIRVELU & NAMASIVAYAM, 2003. SÁ, 2017).

Tratamento de águas residuais viáveis carecem de apresentar baixo custo operacional e eficiência na remoção dos contaminantes. Por este motivo que estudos envolvendo a biomassa que é a energia química produzida pelas plantas na forma de hidratos de carbono através da fotossíntese plantas, animais e seus derivados para tratar efluentes por meio da bioadsorção é uma alternativa atrativa que vem sendo desenvolvida nos últimos anos (KADIRVELU & NAMASIVAYAM, 2003. SÁ, 2017)

As alternativas de adsorventes de biomassa são interessantes pelo fato de o custo ser baixo. Ademais, materiais de origem biológica possuem a capacidade de adsorver íons metálicos dissolvidos (CHANDRA *et al.*, 2003). A busca por métodos de aplicação de baixo custo propõe o emprego de biomassa como uma alternativa ao tradicional e o caro uso de carvão ativado (MESQUITA *et al.*, 2010), proporcionando também um nobre fim aos rejeitos agroindustriais (SILVA, 2014; BILAL, 2013).

No trabalho de Boniolo (2008) foram utilizadas cascas de banana para remover metais e obteve-se remoção de 65% de íons de Urânio da solução testada. Remoção de cádmio na ordem de 93% e chumbo na ordem de 83% foram removidos com casca de banana recentemente (BONIOLO, 2008; MOTAGHI e ZIARATI, 2016). Em outro trabalho com cascas de fruta de uva foi obtido um percentual de remoção de 72% na remoção do cobre da solução de  $\text{CuSO}_4$  (COSTA e MAFFESSIONI, 2019). Diante deste quadro, buscou-se estudar a biomassa regional para verificar a possibilidade de uso da biomassa de cupuaçu neste trabalho.

O cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum* (Willd.ex Spreng.) Schum.) é uma árvore frutífera típica da região amazônica que figura como uma das mais promissoras dessa região, sendo crescentes os investimentos em cultivos racionais desse fruto (CARVALHO, 2008). O Amazonas ocupa a segunda colocação no ranking de produção nacional de cupuaçu, ficando atrás apenas do Estado do Pará. A importância econômica desse fruto está relacionada com a polpa e seus produtos derivados, como suco, licor, sorvete, geleias, doces e o cupulate (ALVES, 1998).

Este fruto apresentou características que podem ser aproveitadas para adsorção de biomassa.



**Figura 1. Foto do fruto de cupuaçu (Brasil, 2007).**

O Cupuaçu é um fruto com grandes potencialidades para a industrialização, por isso a importância do estudo, para avaliar seu uso no tratamento de efluentes.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a qualidade de remoção de metais, fazendo o uso das cascas de cupuaçu, através de ensaios físico-químicos, visando contribuir para o melhor aproveitamento desta biomassa.

De acordo com a Resolução 430 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA, 2018), só poderão ser lançados diretamente no corpo receptor, efluentes que obedeçam às condições e padrões previstos. Para o manganês o valor máximo permitido é de 1,0 mg/L.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

### **Preparo das Cascas de Cupuaçu para uso de bioadsorvente**

As Cascas a matéria prima do adsorvente de Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Willd.ex Spreng.) Schum.) foram coletadas na área urbana de Manaus-AM, na feira Manaus Moderna, no centro da cidade, onde a mercadoria alvo é a polpa, por este motivo, as cascas são descartadas, e é válido ressaltar o grande volume deste resíduo, em virtude do alto índice de consumo em todo o estado do Amazonas.

O material foi primeiramente armazenado em sacos plásticos de 1kg em média foram coletados 3kg de cascas de cupuaçu e transportado até o Laboratório de Química da Faculdade FUCAPI.

### **Caracterização**

O material foi pesado e levado a Estufa (Marca, Quimis, modelo Q317B) a temperatura de 60°C por 24 horas, após a secagem, foi feito a pulverização e peneiramento. Em uma balança analítica pesou-se o pó de Cascas de Cupuaçu uma quantidade, foi colocado em um Becker, e adicionou-se água destilada (na proporção de 100 mL para 1g do pó) e posto para agitação no agitador magnético (modelo Q22I) durante 30 minutos, colocadas para secar em estufa a temperatura 60°C por 50 minutos.

### **Preparo das soluções**

Uma solução estoque de Manganês  $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , foi preparada a partir do Permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ). A partir dessa solução, fez-se diluições para obter-se uma curva analítica. Uma solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  foi utilizada para ajustar o pH para 7,0 no estudo da adsorção.

### **Ensaio das Concentrações**

A eficácia foi analisada através de Espectrofotometria Ultravioleta e Visível, o método espectrofotométrico no UV-VIS é uma técnica de análise de baixo custo e realiza medidas diretas. O  $\text{KMnO}_4$  é um reagente utilizado em espectroscopia óptica porque é bastante sensível à absorção da radiação eletromagnética. Desta forma foi possível preparar uma curva de calibração e estudar a remoção de manganês de solução aquosa em concentrações na faixa de 1 mmol e  $0,01 \text{ mmolL}^{-1}$ . A curva de calibração foi preparada de acordo com as seguintes concentrações de  $\text{KMnO}_4$  em mol/L:  $1,935 \times 10^{-4}$ ;  $1,29 \times 10^{-4}$ ;  $6,45 \times 10^{-5}$ ;  $3,225 \times 10^{-5}$  e  $1,935 \times 10^{-5}$ . Conforme mostrado na **Figura 2**.

Amostras de concentrações conhecidas foram utilizadas como amostras testes. As soluções foram analisadas no comprimento de onda 525 nm, no pH =7,0 e temperatura ambiente de  $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Uma curva de calibração é utilizada para determinar quantitativamente uma propriedade de uma amostra desconhecida a partir de amostras com propriedades conhecidas. Para se descobrir a concentração de uma determinada substância em solução é necessário estabelecer uma relação entre a absorbância desta solução em diferentes concentrações. Isto se chama curva de calibração.

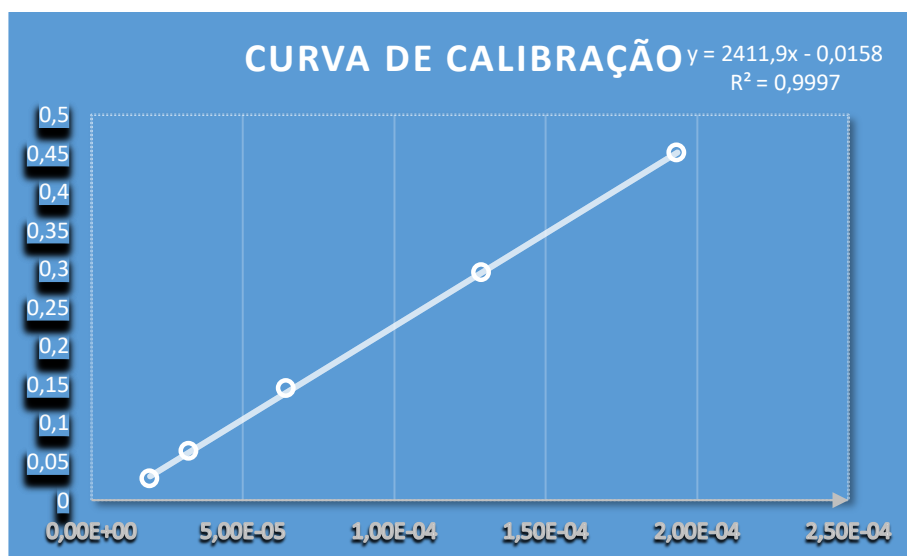


Figura 2. Curva de calibração padrão do  $\text{KMnO}_4$  mol  $\text{L}^{-1}$ .

Os experimentos de adsorção foram realizados em triplicata para cada concentração, em seguida houve a adição do material orgânico em pó da Cascas de Cupuaçu na proporção de 0,01g, 0,02g e 0,03g para cada 10 mL das soluções diluídas de  $\text{KMnO}_4$ . Foram adicionados a solução de  $\text{NaOH}$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , para o ajuste do pH. Agitaram-se mecanicamente (Agitador magnético modelo Q22I) a 40 rpm durante 20 minutos e 30 min à temperatura ambiente. Logo após o tempo pré-determinado, foi realizado leitura do pH, e filtração da amostra com auxílio de um funil e algodão, para leitura no espectrofotômetro (modelo: 4802 UV-vis QUIMIS.).

### 3 RESULTADO E DISCUSSÃO

Foram testadas amostras de permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) em triplicata para remoção do manganês das soluções nas mesmas condições e concentrações da curva padrão de temperatura e pH. Para as medidas foram preparado um branco (água destilada) de cascas de Cupuaçu nas mesmas condições do teste e pH=7,0. Foram determinadas as absorbâncias antes e após o tratamento com as cascas de Cupuaçu de amostras preparadas e diluídas de  $\text{KMnO}_4$ . Os valores medidos e obtidos foram descritos na Tabela 01.

Os resultados de acordo com a tabela 01 mostram que foi possível verificar que após o tratamento em diferentes quantidades de biomassa há uma redução de absorção de luz. Isto é para uma menor concentração de substância tem-se valor menores de absorção.

Tabela 01. Valores de concentração diluídas e absorbância (Abs) de  $\text{KMnO}_4$

Biomassa (g)	Tempo de agitação (min)	Concentração $\text{molL}^{-1}$ inicial	Abs (nm) sem tratamento	Após tratamento Abs (nm)	Concentração após tratamento (mol/L)	Remoção % após tratamento (mol/L)
0,02	20	$1,935 \times 10^{-4}$	0,450	0,116	$5,46 \times 10^{-5}$	90,0
0,02	20	$1,290 \times 10^{-4}$	0,295	0,065	$3,35 \times 10^{-5}$	88,0
0,01	30	$1,935 \times 10^{-4}$	0,450	0,269	$1,18 \times 10^{-4}$	78,5
0,03	20	$1,935 \times 10^{-4}$	0,497	0,109	$1,20 \times 10^{-4}$	90,5
0,03	10	$1,935 \times 10^{-4}$	0,497	0,132	$1,05 \times 10^{-4}$	88,0

Através da medida direta das absorbâncias (Abs) das soluções que foram testadas, verificou-se que os valores de Abs diminuem, o que indica que houve redução do manganês presente no meio aquoso. Assim, por meio da função da curva padrão e dos valores de absorbância obtidos foram determinadas as concentrações finais ( $M_1$ ) de cada amostra testada. De acordo com a equação 1 (eq.1), calculou-se o percentual de redução ( $Red\%$ ) do metal em solução.

$$Red \% = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \times 100 \quad \text{eq. 1}$$

Onde:  $M_2$ = concentração inicial antes de tratamento em mol/L

$M_1$ = concentração final após tratamento em mol/L

O objetivo deste trabalho foi verificar se a biomassa de cascas de cupuaçu poderia remover metais de soluções aquosas.

E partir dos testes realizados e resultados obtidos pode-se concluir que houve remoção do manganês, isto sugere que a biomassa pode ser um bioadsorvente viável de baixo custo. Os dados foram calculados e observou-se que há redução de 78,5% a 90 % de  $\text{Mn}^{+7}$  da solução. Para concentrações muito diluídas de 0,1 mmol foram testadas 0,02 g, 0,03 g de bioadsorvente e os resultados foram semelhantes, o que indica o limite de saturação.

No trabalho de biomassa de banana de Boniolo (2008) houve remoção de 65% do íons de urânio da solução aquosa, e a remoção observada com biomassa de cupuaçu foi na faixa de 78-90%, isto sugere um potencial em remoção de metais. E no trabalho de Costa e Maffessoni (2019) a remoção do cobre foi de 73% com bagaço de uva. No trabalho de biomassa de banana ativada os valores de remoção de metais cádmio foi na ordem de 93% no trabalho de Motaghi e Ziarati (2016). E neste trabalho vale ressaltar

que a biomassa de cupuaçu foi apenas seca em estufa, assim pode-se inferir que a biomassa pode aumentar a remoção dos metais em água se a mesma for ativada.

Deste modo, os resultados revelam que a utilização desta biomassa como adsorvente é uma alternativa como método de descontaminação de efluentes. Assim, torna-se necessário realizar mais testes para verificar interferentes de cor do extrato da biomassa que apresentam um limite de detecção para os testes nestas condições.



## 4 CONCLUSÃO

A utilização de Cascas de Cupuaçu como bioadsorvente de manganês em meio aquoso, é uma alternativa eficiente e de baixo custo tornando-se viável em função de sua abundância no estado do Amazonas visto que compõe a lista de frutas que fazem parte do agronegócio do estado, mais especificamente do viés de fruticultura, sua polpa e seus derivados são de grande importância para a indústria de processamento de alimentos, além da indústria de cosméticos.

O trabalho sugere que a biomassa ativa pode aumentar a remoção de metais em água, pois neste trabalho a mesma não foi ativada. Serão realizadas outras análises espectroscópicas de infravermelho, absorção atômica para verificar os grupos funcionais que estão presentes nas cascas e confirmar a remoção de manganês da amostra. Considerando uma contribuição a inovação social na área de saneamento ambiental, visto que a preservação dos recursos hídricos e soluções sustentáveis são necessidades inerentes a realidade contemporânea.

## REFERÊNCIA

AGUIAR, Mônica Regina Marques Palermo de; NOVAES, Amanda Cardoso e GUARINO, Alcides Wagner Serpa. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. Quím. Nova [online], 2002.

ALMAGRO, A.S; ROCHA, S.M.S. Aplicação de bioadsorvente de casca de coco verde para o tratamento de efluentes oleosos. COBEQIC, 2015.

ALVES, R.M.; CORRÊA, J.R.V.; GOMES, M.R.O. Avaliação preliminar de matrizes de cupuaçuzeiro (*Theobroma grandiflorum*) em áreas de produtores de Tomé-Açu, Pará. In: ENCONTRO DE GENÉTICA DO NORDESTE, 13., Feira de Santana, 1998. Resumos. Feira de Santana: Sociedade Brasileira de Genética, Seção Nordeste, 1998a. p.359.

BASÍLIO, Márcio Silva; FRIESE, Kurt; DE LENA, Jorge Carvalho; NALINI JÚNIOR, Hermínio Arias; ROESER, Hubert Mathias Peter. Adsorção de As, Cu, Pb e Cr na avaliação da capacidade fixação de metais por resíduo de mineradoras de Ferro. Quím. Nova, Vol. 28, No. 5, 822-828, 2005.

CALZAVARA, B.B.G. Cupuaçuzeiro. Belém, PA: EMBRAPA-CPATU, 1987. n.p. (EMBRAPA- CPATU. Recomendações Básicas, 1).

BONIOLO Milena Rodrigues, Mitiko Yamaura a, Raquel Almeida Monteiro. Uso das cascas de banana na bioadsorção de íons de urânio. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências: Tecnologia Nuclear- Materiais. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à universidade de São Paulo. São Paulo. 2008.

BILAL, Muhammad; SHAH, Jehanzeb Ali; ASHFAQ, Tayyab; GARDAZI, Syed Mubashar Hussain; TAHIR, Adnan Ahmad; PERVEZ, Arshid; HAROON, Hajira; MAHMOOD, Qaisar;. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater – A review. Journal of Hazardous Materials, v. 263, n. 1, p. 322-333, 2013.

BRASIL. Ministério da Educação. Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica. 2007.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de Março de 2005. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>. Acesso em 10/2018.

CONAMA. Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011. Disponível em <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em 10 de outubro 2018.

CHANDRA, K; KAMALA, CT; CHARY, NS; ANJANEYULU, Y. Removal of heavy metals using a plant biomass with reference to environmental control. International Journal of Mineral Processing, 2003.

COSTA, L. F. F; Maffessoni, D. Utilização da biomassa de uva como biossorvente na remoção de metais pesados de águas residuais. Rev. Bras. Cien., Tec. e Inov. v. 4 n. 2 p. 157-168. Uberaba, MG. jul./set./2019.

FARIAS, M. Riscos Sociais e Ambientais Devido a Presença de Metais Pesadas nas Águas Superficiais no Distrito Industrial de Mangabeira. QUALIT@S Revista Eletrônica.ISSN 1677-4280 V6.n.2. Ano 2007.

LÓPEZ, Pedro Antônio Bracamonte. Avaliação da cadeia produtiva do cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* (Willd. ex. Spreng.) Schum.) nos municípios de Itacoatiara, Presidente Figueiredo e Manaus. Instituto Nacional de Pesquisas- INPA, 2015.

MOTAGHI, M; ZIARATI, P. Adsorptive Removal of Cadmium and Lead from *Oryza sativa* Rice by Banana Peel as Bio-sorbent. Biomedical & Pharmacology Journal Vol. 9(2), 739-749. 2016.

FARIAS, M. Riscos Sociais e Ambientais Devido a Presença de Metais Pesadas nas Águas Superficiais no Distrito Industrial de Mangabeira. QUALIT@S Revista Eletrônica.ISSN 1677-4280 V6.n.2. Ano 2007.

KADIRVELU K, NAMASIVAYAM C. 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd (II) from aqueous solution, Advances in Environmental Research.

RAMOS, T. D. Avaliação da exposição ambiental ao manganês na população residente no entorno de um estaleiro no município de Angra dos Reis, RJ. 2013.

SÁ, I. P.; FILHO. Estudo de Remoção de Cu(II) em Meio Aquoso Utilizando Carvão Preparado a partir da Casca do Licuri (*Syagrus coronata*). Rev. Virtual Química. 2017.

TAKEDA, A. Manganese action in brain function. Brain Res. Rev. 2003

SILVA, Nayara Cristina Romano. Utilização da casca de banana como biossorventes para a adsorção de chumbo (ii) em solução aquosa. (Trabalho de conclusão de Curso em engenharia Ambiental). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão, 2014.

SWARNABALA, Jena; RAJESH, kumar Sahoo. Remoção de Pb (II) a partir de solução aquosa Usando Frutas Peel como um adsorbente de baixo custo. Jornal Internacional de Ciência, Engenharia e Tecnologia. v.5, edição 1. 2017.

SOUZA, Valmir; KONRAD, Odorico; JR. Affonso Celso Gonçalves; SOUSA Ricardo Felipe Braga. Contaminação por Chumbo, riscos, limites legais e alternativas de remediação. Rev. Destaques acadêmicos. V.7 n.4, CETEC/UNIVATE. 2015.

CARVALHO, Ana Vânia; GARCÍA, Nelson Horacio Pezoa; FARFÁN, Jaime Amaya. Proteínas da semente de cupuaçu e alterações devidas à fermentação e a torração. Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, 2008.