

# REMOÇÃO DE ÍONS $\text{Cu}^{2+}$ EM MEIO AQUOSO UTILIZANDO CARVÃO ATIVADO DO COCO TUCUM (*Astrocaryum vulgare* Mart.) A PARTIR DE DIFERENTES ROTAS DE SÍNTESE

Walinson F. Martins<sup>1</sup>; Leonardo B. Cantanhede<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA/Campus São Luís Monte Castelo

<sup>2</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Maranhão – IFMA/Campus Codó

**Palavras-Chave:** Adsorção, Biocarvões, Tratamento

## Introdução

Uma das substâncias mais importantes para a vida na terra, certamente é a água. Ela é responsável pelos meios e condições para o desenvolvimento de plantas, animais e micro-organismos, além de ser essencial para a vida humana (Samiee *et al.*, 2019). No entanto, devido ao crescimento populacional, a necessidade humana de cada vez mais produzir materiais em grande escala e à grande demanda de indústrias, este recurso natural está constantemente sendo alvo de poluentes resultantes desses meios, principalmente do meio industrial. Setor este responsável por grande parte da liberação de contaminantes tóxicos no meio ambiente, como os orgânicos no caso dos corantes e inorgânicos no caso dos metais pesados. As indústrias de fibra, curtume, fabricação de baterias e alimentícias, são algumas das que contribuem com a poluição deste recurso natural (Choudhary; Kumar; Neogi, 2020).

Íons metálicos como  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , corantes, pesticidas, entre outros produtos químicos tóxicos, são os resultados da ampla escala de fabricação das indústrias (Li *et al.*, 2018). Os metais são um grande problema do que diz respeito a contaminação de águas, uma vez que podem se acumular no interior de organismos de animais, além de apresentarem propriedades cancerígenas e difícil degradação (Lu; Yu, 2018; Mohammadi *et al.*, 2019).

Diante dessa problemática, há uma busca urgente por estudos e aperfeiçoamentos de processos que consigam tratar de forma eficaz, águas contaminadas por metais. Alguns métodos químicos como a floculação (Sun *et al.*, 2020), precipitação (Pohl, 2020), coagulação (Cai *et al.*, 2020), filtração por membrana (Maheswari *et al.*, 2020), entre outros, têm recebido grande enfoque no tratamento desses metais pela comunidade acadêmica (Vardhan; Kumar; Panda, 2019).

No entanto, alguns desses métodos ainda se encontram longe da realidade de algumas indústrias, principalmente, as de pequeno e médio porte, por serem métodos complexos e de alto custo financeiro. Dessa forma, uma atenção maior está sendo voltada para a adsorção, que se encontra nesse meio como uma técnica promissora para a remoção de metais em meio aquoso, por apresentar alta eficiência, ampla aplicabilidade, simples operação e viabilidade econômica a depender do tipo de adsorvente utilizado (Al-ghouti *et al.*, 2023; Bispo *et al.*, 2018).

Atualmente no mercado, há uma grande variedade de adsorventes disponíveis, porém esses materiais possuem um custo elevado para a aplicação em ampla escala, e com a intenção de tornar a adsorção ainda mais acessível, têm-se buscado por adsorventes alternativos derivados de uma via verde, os chamados bioadsorventes. A utilização desses materiais dentro da adsorção se faz necessária, uma vez que são encontrados com facilidade e abundância na natureza, e por diversas vezes, descartados como resíduos (Aguilar-Rosero *et al.*, 2022; Asere; Stevens; Du Laing, 2019). Nesse contexto, os bioadsorventes, derivados de materiais lignocelulósicos, possuem a flexibilidade de poderem ser empregados tanto na forma de *in natura*, quanto na forma de carvão ativado, onde neste caso, é feita uma modificação em sua estrutura para aumentar a capacidade adsorviva, área superficial, e permitir o desenvolvimento de macro, meso e microporos na superfície desses materiais (Guleria *et al.*, 2022).

O estado do Maranhão apresenta variedades de materiais lignocelulósicos que podem ser empregados como bioadsorventes, como é o caso do Tamboril (*Enterolobium contortisiliquum*) (Silva *et al.*, 2023) e Pitomba (*Talisia esculenta*) (Mendonça *et al.*, 2022). Entre estes, também se encontra o Tucum, fruto do tucumanzeiro (*Atrocaryum vulgare* Mart.), espécie pertencente à família *aracaceae*, nativo da região amazonense, porém se ramifica por outras regiões como o Nordeste, onde também é facilmente encontrado no Maranhão. O tucumanzeiro é uma palmeira espinhosa, pode atingir até 10 m de altura e com 10 a 20 cm de diâmetro. Seu caule é coberto por espinhos pretos de 20 cm de comprimento, aproximadamente. Possui frutos elipsóides verdes que assumem cor amarelo-alaranjada quando maduros (Lima *et al.*, 2011). Diante das considerações, neste trabalho apresentamos o efeito de diferentes rotas de síntese do carvão ativado quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e produzido a partir do endocarpo do coco tucum (*Atrocaryum vulgare* Mart.), na remoção de íons  $Cu^{2+}$  em meio aquoso.

## Material e Métodos

### Síntese do Carvão Ativado de Tucum (CAT)

Para obter o carvão preparado em condições ótimas, foram realizadas três etapas de síntese em condições diferentes de variação de proporção de ativação, tempo de queima e temperatura de queima. A condição ótima em cada uma das sínteses foi escolhida com base na eficiência da adsorção de íons  $Cu^{2+}$  sobre a superfície do carvão preparado.

A primeira variação experimental foi a proporção massa/massa entre o agente ativante, ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) e a biomassa de tucum. Para tanto, foram utilizadas quatro proporções diferentes, sendo elas, 0,2:1; 0,5:1; 1:1 e 2:1 (m/m), com temperatura de queima de 350°C/3 horas. A segunda variação experimental foi o tempo de queima. Assim, foram preparados carvões variando o tempo de queima em 1, 2, 3 e 5 horas a 350°C. Já a terceira variação experimental, foi variada a temperatura de queima em 250°C, 300°C, 350°C e 400°C.

Todas as biomassas foram submetidas a um tempo de ativação de 24h, submersas em uma solução 100 mL de  $H_3PO_4$ , posteriormente filtradas e secas em estufa a 60°C/24 horas. A granulometria de todos os carvões obtidos foi ajustada para uma faixa entre 53 e 150  $\mu m$  (270 e 100 mesh), utilizando peneiras analíticas.

### Experimentos Adsorativos

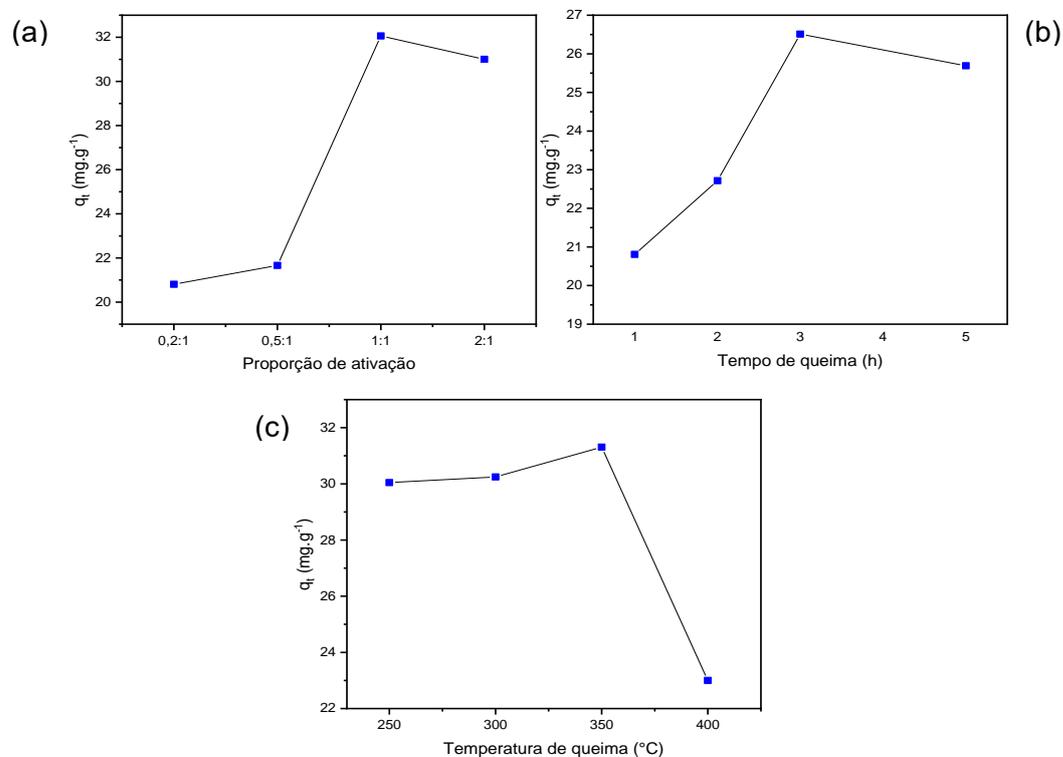
Os experimentos adsorativos foram realizados utilizando 100 mg de carvão ativado em contato com uma solução de 20 mL de  $Cu^{2+}_{(aq)}$  a 508,6 mg/L. A quantificação de íons  $Cu^{2+}$  foi feita utilizando titulação complexométrica com EDTA (Merck, 1972).

## Resultados e Discussão

### Síntese do Carvão Ativado de Tucum (CAT)

O estudo feito para investigar as condições ótimas de síntese em um material adsorvente é importante pois se trata de uma otimização do material, além de mostrar variações em suas propriedades estruturais. A Figura 1 apresenta o efeito das diferentes rotas de síntese do carvão ativado (CAT) na adsorção de íons  $Cu^{2+}$ .

**Figura 1** - Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}$  em relação as condições de síntese: (a) proporção de ativação, (b) tempo de queima e (c) temperatura de queima.  $[\text{Cu}^{2+}] = 508,6 \text{ mg/L}$ ,  $V = 20 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 5$ , tempo de contato 24 h



Os experimentos adsorptivos mostram que as condições ótimas de síntese foram as do CAT preparado na proporção de ativação 1:1, tempo de queima de 3 horas e temperatura de queima de 350°C. A Tabela 1 apresenta os dados dos resultados de todos os experimentos adsorptivos.

**Tabela 1** - Adsorção de íons  $\text{Cu}^{2+}$  em relação a variação das condições de síntese do CAT.

<b>Variação da proporção de ativação <math>\text{H}_3\text{PO}_4</math> (m/m)</b>	
Condições de síntese	$q_t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
0,2:1	20,80
0,5:1	21,66
1:1	32,05
2:1	31,00
<b>Variação do tempo de queima (h)</b>	
Condições de síntese	$q_t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
1	20,87
2	22,71
3	26,50
5	25,69
<b>Variação da temperatura de queima (°C)</b>	
Condições de síntese	$q_t$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
250	30,04
300	30,24
350	31,30
400	23,00

Os resultados demonstram que o CAT preparado na proporção 1:1, tempo de queima de 3 horas e temperatura de queima de 350°C obteve uma maior quantidade adsorvida 32,05 mg.g<sup>-1</sup>. Essas variações em diversos pontos das condições de síntese do CAT implicaram em uma alteração em suas respectivas quantidades adsorvidas, indicando que possivelmente houve um aumento na formação de microporos ou no aumento da área superficial dos carvões, uma vez que essas propriedades estão diretamente ligadas as condições nas quais o material é submetido em sua síntese (Wei *et al.*, 2022). No entanto, para comprovar o aumento dessas propriedades dos carvões, é necessário a análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, onde através da adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> o volume de nitrogênio é quantificado sendo possível determinar a área superficial, volume e tamanho dos poros.

Trabalho semelhantes são encontrados na literatura como o de Abdallah *et al.*, (2019) utilizando o biocarvão ativado de cogumelos obteve valores de quantidade adsorvida de íons cobre de 14,74 mg.g<sup>-1</sup>. No trabalho de Zhou *et al.*, (2019) estudando o efeito da pirólise no biocarvão derivado de cascas de tabaco para adsorção de metais pesados, obteve uma quantidade adsorvida de íons cobre de aproximadamente 70 mg.g<sup>-1</sup>.

A adsorção de metais em adsorventes a base de carbono derivados de biomassa é um processo difícil, muitas vezes pode ser dificultada por vários fatores, alguns deles são a estrutura porosa e fisissorção da superfície, mas também pode estar relacionado a compostos orgânicos e inorgânicos que impactam principalmente na estabilização do metal (Chen *et al.*, 2022).

## Conclusões

Para a etapa de síntese do CAT, foi possível relacionar as variações de condições de síntese com a adsorção de Cu<sup>2+</sup>, obtendo as condições ótimas de preparo do carvão em proporção de ativação 1:1, tempo de queima 3 horas e temperatura de queima de 350°C (CAT 1:1/3h/350°C). No geral, foi possível produzir o material final que dará andamento as etapas posteriores de caracterização, principalmente de uma caracterização textural dos carvões como a análise de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, para verificar assim a influência que a variação nas condições de síntese teve nas propriedades de área superficial específica, volume e diâmetro dos poros.

## Agradecimentos

Ao IFMA – *Campus* Monte Castelo, IFMA – *Campus* Codó pela estrutura, ao Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQ e a Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico Maranhão – FAPEMA pela bolsa concedida.

## Referências

Abdallah, M. M. *et al.* Batch and Continuous Systems for Zn, Cu, and Pb Metal Ions Adsorption on Spent Mushroom Compost Biochar. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 17, p. 7296–7307, 15 abr. 2019.

Aguilar-Rosero, J. *et al.* Development and characterization of bioadsorbents derived from different agricultural wastes for water reclamation: a review. **Applied Sciences**, v. 12, n. 5, p. 2740, 2022.

Al-Ghouti, M.A. *et al.* State-of-the-art adsorption and adsorptive filtration based technologies for the removal of trace elements: A critical review. **Science of The Total Environment**, p. 164854, 2023.

Asere, T. G.; Stevens, C. V.; Du Laing, G. Use of (modified) natural adsorbents for arsenic remediation: a review. **Science of the total environment**, v. 676, p. 706-720, 2019.

Bispo, M. D. et al. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2743-2750, 2018.

Cai, L. et al. Stabilization of heavy metals in piggery wastewater sludge through coagulation-hydrothermal reaction-pyrolysis process and sludge biochar for tylosin removal. **Journal of Cleaner Production**, v. 260, p. 121165, 2020.

Chen, W. H. et al. Biomass-derived biochar: From production to application in removing heavy metal-contaminated water. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 160, p. 704-733, 2022.

Choudhary, M; Kumar, R; Neogi, S. Activated biochar derived from *Opuntia ficus-indica* for the efficient adsorption of malachite green dye,  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Ni}^{+2}$  from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 392, p. 122441, 2020.

Guleria, A. et al. Removal of inorganic toxic contaminants from wastewater using sustainable biomass: A review. **Science of The Total Environment**, v. 823, p. 153689, 2022.

Li, J. et al. Metal-organic framework-based materials: superior adsorbents for the capture of toxic and radioactive metal ions. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 7, p. 2322-2356, 2018.

Lima, A. L. dos S. et al. Application of low doses of ionizing radiation in the Brazilian fruit tucumã (*Astrocarium vulgare* Mart.). **Acta Amazonica**, v. 41, p. 377-382, 2011.

Maheswari, P. et al. Impact of nano-ZnO consolidated poly (ether ether sulfone) nano filtration membrane for evacuation of hazardous metal particles. **Chemosphere**, v. 297, p. 134024, 2022.

Mendonça, J. C. et al. Preparation of activated charcoal adsorbent from pitombeira seeds (*Talisia esculenta*) and its application for  $\text{Ca}^{2+}$  ions removal. **Water Supply**, v. 22, n. 1, p. 481-495, 2022.

Merck. **Métodos complexométricos de valoración con titriplex**. 1972.

Mohammadi, A. A. et al. Carcinogenic and non-carcinogenic health risk assessment of heavy metals in drinking water of Khorramabad, Iran. **MethodsX**, v. 6, p. 1642-1651, 2019.

Pohl, A. Removal of heavy metal ions from water and wastewaters by sulfur-containing precipitation agents. **Water, Air, & Soil Pollution**, v. 231, n. 10, p. 503, 2020.

Samiee, F. et al. Exposure to heavy metals released to the environment through breastfeeding: A probabilistic risk estimation. **Science of the total environment**, v. 650, p. 3075-3083, 2019.

Silva, F. A. et al. Adsorção de azul de metileno utilizando carvão ativado preparado a partir da casca do tamboril (*Enterolobium contortisiliquum*). **Quim. Nova**, Vol. XY, No. 00, 1-9, 2023

Sun, Y. et al. Flocculation activity and evaluation of chitosan-based flocculant CMCTS-gP (AM-CA) for heavy metal removal. **Separation and Purification Technology**, v. 241, p. 116737, 2020.

Vardhan, K. H.; Kumar, P. S.; Panda, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111197, 2019.

Wei, F. et al. Insights into the pH-dependent adsorption behavior of ionic dyes on phosphoric acid-activated biochar. **ACS omega**, v. 7, n. 50, p. 46288-46302, 2022.

Zhou, N. et al. Effect of pyrolysis condition on the adsorption mechanism of heavy metals on tobacco stem biochar in competitive mode. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 26, p. 26947-26962, 15 jul. 2019.