



**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DO PIAUÍ
CAMPUS PARNAÍBA
CURSO LICENCIATURA EM QUÍMICA**

LUCIANE PEREIRA NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA O COBRE (II)

**PARNAÍBA
2018**

LUCIANE PEREIRA NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA O COBRE (II)

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia) apresentado como exigência parcial para obtenção do diploma do Curso de licenciatura em química do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí. Campus Parnaíba.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima

LUCIANE PEREIRA NASCIMENTO

UTILIZAÇÃO DA FIBRA DO COCO COMO ADSORVENTE PARA O COBRE (II)

Trabalho de Conclusão de Curso (monografia)
apresentado como exigência parcial para obtenção
do diploma do Curso de licenciatura em química do
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia
do Piauí. Campus Parnaíba.

Aprovada em: ____/____/____.

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima
Instituto Federal do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba

Prof.^a Dr.^a Ana Maria Athayde Uchôa
Instituto Federal do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba

Prof.^a MSc. Monialine Sousa de Oliveira
Instituto Federal do Piauí (IFPI) – *Campus*
Parnaíba

Dedico este trabalho a Deus, aos meus pais, Luciano Nascimento e Gisela Nascimento, pelo exemplo de amor, persistência e dedicação, ao meu noivo, Denilson Pereira por estar sempre disposto a me ajudar em todos os momentos e a todos os meus queridos professores, em especial as minhas orientadoras Prof.^a Dr.^a Simone Cristiane Gallani Rodrigues e Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, meu melhor amigo, que me permitiu chegar até aqui, com perseverança, paciência e muita fé.

Em especial as minhas maravilhosas orientadoras Prof.^a Dr.^a Simone Cristiane Gallani Rodrigues e Prof.^a Dr.^a Márcia Valéria Silva Lima que ao longo deste trabalho conquistaram minha total admiração pela dedicação, comprometimento e por todos os conhecimentos que me foram transmitidos ao longo da pesquisa.

À minha querida Prof.^a Dr.^a. Ana Maria Athayde Uchôa por todas as orientações dadas durante as disciplinas de TCC I e II, suas contribuições foram extremamente necessárias para a construção deste trabalho.

Ao MSc. Emanuel Airton de Oliveira Farias por ter cedido seu precioso tempo para fazer as análises voltamétricas, com muita paciência e dedicação, o meu muito obrigado, você foi essencial para o desenvolvimento desse trabalho.

A todos os Professores que durante a jornada acadêmica contribuíram para meu crescimento, sempre irei me inspirar e lembrar de cada um, sabendo que não estaria me formando se não fossem por vocês.

Aos colegas de curso, Danilo Franco, Francisco Felipe, Edson Aires, Thomaz Oliveira, Rhuan Melo, Camila Souza, Jarline Marques, Adriana Freire, Ingrid Cabral, Jessica Cristina, Ana Cláudia e Salvino Rocha pela amizade e companheirismo durante toda a jornada acadêmica.

Aos servidores do IFPI do campus Parnaíba, em especial as tias que todos os dias preparavam nosso almoço e janta, e deixavam nossas salas limpas e organizadas para as aulas. Todos contribuíram de forma direta ou indireta para meu crescimento e o desenvolvimento desse trabalho.

A prefeitura de Luís Correia-PI que contribuiu com transporte escolar gratuito durante todos esses quatro anos de curso.

Agradeço imensamente ao IFPI campus Teresina Central pela disponibilização dos aparelhos para a realização das Micrografias Eletrônica por Varredura (MEV), Difração de Raios X (DRX) e Fluorescência de Raios X (FRX), como também pela disposição do técnico André e professor Brandim.

Ao laboratório do IFPI campus Parnaíba onde foram realizados os experimentos, em especial a técnica Isabel, pela ajuda em todos os procedimentos.

À Embrapa Meio Norte de Parnaíba e ao Laboratório de Biotecnologia da UFPI (BIOTEC) pelas concessões dos aparelhos responsáveis pela trituração do coco e análises voltamétricas do material final, respectivamente.

À Rayanne Cornélio Silva Carvalho e sua mãe pela colaboração oferecida durante a pesquisa.

À minha colega de laboratório Luma Brisa pelo companheirismo e por toda troca de conhecimento durante nossas pesquisas.

Ao meu futuro marido Denilson José dos Santos Pereira, por fazer parte da minha vida, pelo otimismo, companheirismo, incentivo e por acreditar em mim.

As minhas queridas melhores amigas Danielly Emilly da Silva e Taiany Soares Ribeiro que mesmo de longe torcem pelo meu sucesso, amo vocês.

Ao meu querido amigo e um dos meus melhores professores de vida, Matheus Pianassola, que me inspirou desde sempre com sua dedicação e perseverança, você merece tudo e um pouco mais.

A todos os meus irmãos em Cristo que sempre oram por mim, Deus abençoe a cada um e derrame bênçãos do céu sobre suas vidas.

A todos os familiares e amigos que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

Reconhece-o em todos os teus caminhos, e
Ele endireitará as tuas veredas. Não sejas
sábio a teus próprios olhos; Teme ao
SENHOR e aparta-te do mal.
(Provérbios 3.6-7)

RESUMO

Atualmente o estudo do uso de materiais biodegradáveis como bioissorvente de metais e compostos orgânicos, tem se tornado cada vez maior, sabe-se que antes eram apenas resíduos, porém devido a sua abundância, baixo custo e ser uma fonte renovável têm se tornado cada vez mais constante a utilização para fins ambientais. Estudos destacam a importância do método e a eficácia perante as necessidades ambientais atuais. O coco é um fruto de alto consumo nas praias de todo o Brasil e seu descarte é feito na maioria das vezes de forma inapropriada, sabe-se que a sua decomposição pode levar muitos anos. Este trabalho teve como objetivo principal avaliar a capacidade de adsorção em escala laboratorial, da fibra do coco retirada da parte interna do fruto (mesocarpo), com e sem modificações químicas na bioissorção de íons cobre (Cu^{2+}) para futuras aplicações na descontaminação de efluentes aquosos produzidos por indústrias. Em um primeiro momento, o material foi ativado com uma solução alcalina de NaOH 0,1 M, que segundo a literatura induz o aumento da porosidade da fibra, tornando-a mais eficiente para a agregação de metais. Os materiais obtidos foram caracterizados por meio das técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Difração de Raios-X (DRX) e Fluorescência de Raios-X (FRX). As amostras de Mesocarpo do coco (MC) e Mesocarpo do Coco Ativado (MCA) foram submetidas a ensaios de banho finito com velocidade de 300 rpm por um período de 3 horas para posteriormente serem analisadas por meio de Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), técnica eletroquímica extremamente sensível e de baixo custo ao se comparar com a Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) sendo esta a mais utilizada em estudos da área. A quantidade de íons metálicos adsorvidos foi determinada por equação com base na literatura obtendo os valores de $105,2 \text{ mg.g}^{-1}$ de íons de Cu^{2+} adsorvidos para o MC e 108 mg.g^{-1} para MCA. Os resultados são promissores comprovando que a aplicação das fibras de coco como bioissorvente de íons cobre possuem capacidade de adsorção, podendo ser utilizado para fins ambientais e provavelmente com outros metais.

Palavras-chave: adsorção, bioissorção, metais, efluente, resíduos.

ABSTRACT

Nowadays the study of the use of biodegradable materials as biosorbent of metals and organic compounds, has become increasingly larger, it is known that before were only waste, however due to its abundance, low cost and being a renewable source have become increasingly more constant use for environmental purposes. Studies highlight the importance of the method and its effectiveness in dealing with current environmental needs. Coconut is a fruit of high consumption in the beaches of all Brazil and its discarding is done in the majority of the times of improper form, it is known that its decomposition can take many years. The objective of this work was to evaluate the adsorption capacity of the coconut fiber from the internal part of the fruit (mesocarp), with and without chemical modifications in the biosorption of copper ions (Cu^{2+}) for future applications in the decontamination of aqueous effluents produced by industries. At first, the material was activated with an alkaline solution of 0.1 M NaOH, which according to the literature induces the increase of the porosity of the fiber, making it more efficient for the aggregation of metals. The obtained materials were characterized by the following techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray Diffraction (XRD) and X-Ray Fluorescence (XFR). Coconut Mesocarp (CM) and Activated Coco Mesocarp (AMC) samples were submitted to finite bath tests at a speed of 300 rpm for a period of 3 hours and then analyzed by Differential Pulse Voltammetry (DPV), extremely sensitive and inexpensive electrochemical technique when comparing with Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS) and this is the most used in area studies. The amount of adsorbed metal ions was determined by equation based on the literature obtaining the values of 105.2 mg.g^{-1} of Cu^{2+} ions adsorbed to CM and 108 mg.g^{-1} for AMC. The results are promising to show that the application of coconut fibers as biosorbent of copper ions has adsorption capacity and can be used for environmental purposes and probably with other metals.

Key words: adsorption, biosorption, metals, effluent, waste.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fruto do coco verde.	21
Figura 2 - Fórmula estrutural da celulose.	22
Figura 3 - Descarte inadequado do coco na beira-mar.	24
Figura 4 - Pó da casca do coco verde obtido após as etapas de separação, lavagem, trituração, secagem e moagem.	30
Figura 5 - Processo de ativação do pó da casca do coco verde com NaOH 0,1 M/3h.	31
Figura 6 - Soluções de CuSO ₄ submetidas ao contato com MC e MCA separadamente no agitador shaker durante o processo de banho finito.	33
Figura 7 - Equipamentos de metalização e da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).	36
Figura 8 - Micrografias das amostras de MC e MCA com ampliações de 80x, 150x e 200x.	37
Figura 9 - Difrátogramas das amostras de MC e MCA.	39
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades para o EGP na presença de ferrocianeto de potássio (K ₃ [Fe(CN) ₆]) 10 ⁻³ molar, solubilizado em KCl 0,1 molar.	41
Figura 11 - Relação entre corrente de pico do processo anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura.	42
Figura 12 - Resposta eletroquímica obtida por VPD do VAS e do complexo VAS-Cu(II) registrados em tampão BR pH 5.6.	43
Figura 13 - Processo redox responsável pela resposta reversível do ligante VAS.	44
Figura 14 - Reação de possíveis equilíbrios e processo correspondente a redução do ligante VAS.	45
Figura 15 - Estruturas moleculares propostas para (A) Cu (II) -ARS e (B) Cu (I) -ARS complexos.	46
Figura 16 - A) voltamogramas de pulso diferencial e B) respectiva curva analítica para o Cu ²⁺ . Dados obtidos em tampão BR, pH 5,6.	46
Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial das soluções de Cu após banho finito.	48
Fluxograma 1 - etapas da metodologia realizada na pesquisa.	29

Quadro 1 - Reações químicas das modificações das fibras pelo tratamento com NaOH	38
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos principais processos de remoção de metais pesados.	18
Tabela 2 - Estudos realizados com a utilização de resíduos agroindustriais na adsorção.....	20
Tabela 3 - Composição química da fibra da casca do coco verde in natura e após ativação com NaOH.	23
Tabela 4 - O chumbo e suas principais aplicações.....	26
Tabela 5 – Reagentes utilizados na pesquisa.....	29
Tabela 6 - Parâmetros utilizados na VPD para determinação do cobre	35
Tabela 7 - Fluorescência de Raios-X das amostras MC e MCA.....	40
Tabela 8 - Resultados obtidos para o teste de recuperação de Cu(II) em tampão BR 0,04 mol/L, pH 5,6.	47
Tabela 9 – Concentrações das soluções de Cu antes e após contato com as amostras.....	49

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Limites de detecção (LD)	35
Equação 2 – Limite de quantificação (LQ).....	35
Equação 3 - Equação de Randles-Sevcik	42
Equação 4 - Concentração (g/L).....	47
Equação 5 – Capacidade adsortiva em porcentagem	50
Equação 6 - Capacidade adsortiva em mg.g^{-1}	49

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>b</i>	Coeficiente angular da curva
BIOTEC	Laboratório de Biotecnologia
BR	Britton-Robinson
CONAMA	CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE
DRX	Difração de Raios X
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EGP	Eletrodo de Grafite Pírolítico
FDX	Fluorescência de Raios X
g	Gramas
h	Horas
IFPI	Instituto Federal de Educação Ciências e Tecnologia do Piauí
IV	Infravermelho
L	Litros
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MC	Mesocarpo do Coco
MCA	Mesocarpo do Coco Ativado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mg	Miligramas
UFPI	Universidade Federal do Piauí
UV	Ultravioleta
VDP	Voltametria de Pulso Diferencial
DP	Desvio Padrão
V	Volts

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 MÉTODOS UTILIZADOS PARA REMOÇÃO DE METAIS.....	17
2.2 MÉTODO DE ADSORÇÃO	19
2.2.1 Método de Biossorção	20
2.3 COCO DA PRAIA (<i>Cocos nucifera</i> L.).....	21
2.3.1 Características Botânica.....	21
2.3.2 Componentes e Estruturas.....	22
2.3.3 Descarte no meio ambiente dos resíduos.....	23
2.4 METAIS PRESENTES EM EFLUENTES	25
2.4.1 Cobre	25
3 OBJETIVOS.....	27
3.1 OBJETIVO GERAL	27
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 TIPO DE PESQUISA.....	28
4.2 LOCAL DE ESTUDO.....	28
4.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.3.1 Materiais e equipamentos.....	28
4.3.2 Reagentes	29
4.3.3 Obtenção do material adsorvente.....	29
4.3.4 Preparo do material adsorvente.....	30
4.3.5 Preparo das soluções	31
4.3.5.1 Soluções de CuSO_4 e NaOH	31
4.3.5.2 Solução Tampão Britton-Robinson (BR)	31
4.3.6 Caracterização do material adsorvente.....	32
4.3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	32
4.3.6.2 Difração de Raios-X	32
4.3.6.3 Florescência de Raios-X	32
4.3.7 Realização de Ensaio de Banho Finito (Teste de Adsorção).....	32
4.3.8 Determinação de CuSO_4 por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)	33
4.4 TRATAMENTO DOS DADOS	35

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1 CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA	36
5.1.1 Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)	36
5.1.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX)	39
5.1.3 Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)	40
5.2 DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (VPD)	41
5.2.1 Determinação da área do eletrodo	41
5.2.2 Comportamento voltamétrico do ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo de grafite	43
5.2.3 Complexação de íons Cu (II) na superfície do eletrodo de GP, quimicamente modificado pelo ligante VAS	45
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS	52
REFERÊNCIAS	53

1 INTRODUÇÃO

Com o grande impacto que a natureza vem sofrendo por consequência de atitudes mal pensadas pelo homem, o meio ambiente tem se tornado um assunto de grande preocupação atualmente, isso devido aos fenômenos que estão ocorrendo como resposta da natureza às inconsequências do ser humano.

Principalmente pelo crescente desenvolvimento tecnológico e industrial é perceptível o impacto que a natureza tem sofrido ao longo dos anos. A atividade industrial é o principal emissor de materiais que causam problemas ambientais, todavia os processos industriais são fundamentais para o desenvolvimento do planeta e do bem estar das pessoas que nele vivem (DA SILVA & PIRES, 2014). Um dos principais recursos naturais que vêm sendo prejudicado ao longo dos anos e com isso sofrendo grande impacto, é o hídrico que mesmo sendo um recurso renovável, não é permanente e torna-se escasso em razão do desperdício e da contaminação (BOAS et al., 2012). Através disso é de fundamental necessidade o desenvolvimento de técnicas para o tratamento de águas residuais, com o objetivo de torná-las toleráveis para o descarte no meio ambiente (LOESER et al., 2012).

Um exemplo de metal tóxico nocivo à saúde humana é o cobre que mesmo sendo um elemento nutricional importante em pequenas quantidades para o ser humano torna-se prejudicial ao elevar sua quantidade, pois quanto mais ele acelera as reações de formação de radicais livres, mais se torna tóxico. Seu efeito nocivo mais conhecido é a doença de Wilson, que causa a falta de coordenação motora e deteriorização mental progressiva (SALVADOR, 2009).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) é o órgão ambiental responsável por determinar as condições e padrões de lançamentos de efluente de qualquer fonte poluidora, com o intuito de preservar o meio ambiente e a saúde humana.

Para que essas condições e padrões sejam obedecidos diversas técnicas foram desenvolvidas com a finalidade da remoção de metais pesados da água, entre eles se destaca a adsorção, método utilizado com base em uma biomassa, o que a torna de baixo custo e limpa. Segundo Monteiro (2009) [...] O fenômeno de adsorção consiste na capacidade de alguns materiais como biomassas em combinar com íons ou moléculas de meio aquoso ou gasoso. A biossorção utiliza de materiais biodegradáveis que são residuais e abundantes na natureza. É possível

citar uma diversidade de biomassas utilizadas, entre elas: bagaço de cana, pó da casca de coco, palha da casca de coco e *Sargassum sp* (Alga marinha de coloração castanha) (PRADO, 2008).

O coco da praia (*Cocos nucifera* L.) é um exemplo de biossorvente, da família Arecaceae (família das palmeiras), fruto abundante durante todo o ano, encontrado principalmente na costa litorânea do Brasil. Geralmente em praias consome-se em maior quantidade a água produzida no interior do coco e em seguida é feito o descarte inadequado do resíduo sólido no ambiente, fator preocupante. Monteiro (2009) afirma que depois de ser consumido a água do coco, o lixo residual gerado é de aproximadamente 70%, nos litorais dos grandes centros urbanos, além de ser um material de difícil degradação, se comportando como um foco de proliferação de doenças e diminuindo a vida útil dos aterros. Furtado e Gadelha (2012) destacam que no momento em que não existe o descarte correto da casca do coco sempre haverá algum impacto no ambiente e na sociedade.

Com isso torna-se de suma importância o reaproveitamento sustentável desses resíduos, a fim de diminuir o impacto com o meio ambiente. Deste modo procura-se através deste trabalho o aprofundamento dos estudos da utilização do pó da fibra do coco natural e ativado como adsorvente na remoção de cobre de efluentes aquosos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 MÉTODOS UTILIZADOS PARA REMOÇÃO DE METAIS

O comportamento do homem atualmente, consequência de ter se tornando dominante perante o sistema, têm estado na contramão em relação à preservação do meio ambiente, através do uso inadequado dos recursos naturais em função do crescimento populacional, visando as suas necessidades individuais sem levar em conta a tolerância da natureza (MORAES & JORDÃO, 2002).

A poluição interfere na integridade dos recursos naturais que conservam a vida na biosfera, afetando significativamente o meio ambiente (DA SILVA, 2010). Define-se como poluição qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico normal, interferindo na composição da fauna e da flora do meio (AGUIAR & NOVAES, 2002).

A contaminação ambiental proveniente de efluentes industriais tem agravado a situação de degradação do meio ambiente e o equilíbrio dos ecossistemas naturais (DAL MAGRO et al., 2013). Diversos métodos convencionais de tratamento de efluentes tais como: precipitação química, coagulação, floculação, flotação, troca iônica, filtração são empregados para remoção dos metais pesados (KNUST & TOREM, 2008). A aplicação de alguns destes processos resulta em custos elevados, como por exemplo, os processos de membrana e troca iônica, ou podem produzir resíduos de difícil tratamento, como a oxidação e precipitação química (MONTEIRO, 2009). Como afirma Silva e colaboradores (2013):

O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, pela adição de uma base, ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos, porém, não garante os limites de concentração requeridos pela legislação ambiental vigente para algumas espécies metálicas (<1mg/L), além de sempre gerar um rejeito de difícil tratamento, avaliando o tratamento que emprega a troca iônica demonstra bastante efetivo, no entanto, requer o uso de resinas que apresentam custo elevado. (SILVA et al, 2013, p. 45).

Tais métodos são eficazes, porém possuem desvantagens significantes e que conseqüentemente levam a procura de novas metodologias que possam superá-los. A busca de novas tecnologias tem se focalizado no uso de materiais biológicos para

a remoção e recuperação de metais pesados (biossorção), ganhando muita credibilidade nos últimos anos por apresentar um bom desempenho (PINO, 2005).

A Tabela 1 indica alguma das vantagens e desvantagens dos métodos de tratamentos de efluentes citados:

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens dos principais processos de remoção de metais pesados

Métodos de tratamento de efluentes	Vantagens	Desvantagens
Precipitação química	Simple e baixo custo	Grande quantidade de produtos residuais
Coagulação	Simple e baixo custo	Impacto ambiental, alterando o equilíbrio do corpo receptor.
Floculação	Eficiência de remoção	Impactos ambientais devido à toxicidade de algumas moléculas.
Troca iônica	Resultados eficientes	Custo elevado
Filtração	Simple e baixo custo	Concentrações altas e não muito efetiva
BIOSSORÇÃO	Materiais baratos, eficazes e prontamente disponíveis serem usados no lugar de resinas de carvão ativado ou de troca iônica	Materiais necessitam de pré-tratamentos

Fonte: Bailey et al., (1998), Sousa (2007), Monteiro (2009), Leles (2010), Castro; Yamashita e Da Silva (2012), Silva et al., (2013).

Através da Tabela 1 é possível observar os principais métodos utilizados a fim de remover metais pesados de efluentes. Ao analisar observa-se que de maneira geral em sua maioria possuem desvantagens significantes e que podem influenciar no resultado final das análises. Na atualidade, encontrar métodos eficientes de tratamento de efluentes que contenha metais pesados antes do descarte no meio

ambiente se tornou um importante estudo dentro da comunidade científica (DA SILVA et al., 2014).

Face a isso, muitos estudos acerca de alternativas que viabilizem o processo de remoção de metais pesados de efluentes industriais tem sido enfatizados (HAYASHI, 2001). O processo de biossorção é destacado na Tabela 1, sua desvantagem não mostra-se como uma característica alarmante e/ou impactante ao meio ambiente. Da Silva et al., (2013) comenta em seu trabalho que o método, biossorção, tem sido focado a fim de eliminar os elementos tóxicos que estão em grandes volumes em efluentes, possuindo preço acessível, possível seletividade e recuperação da espécie, vantagens significantes em relação às outras técnicas (DA SILVA et al., 2013).

2.2 MÉTODO DE ADSORÇÃO

Com o crescente excesso de contaminações de substâncias orgânicas e inorgânicas causadas pela ação humana, viu-se a necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias a fim de remover esses poluentes encontrados em resíduos líquidos e gasosos (DA GAMA, 2016). Segundo Jimenez, Bosco & Carvalho (2004):

Diante de uma política ambiental cada vez mais severa, na qual se tem buscado o estabelecimento de padrões de concentração cada vez menores para os poluentes presentes nos efluentes, as indústrias têm sido levadas a ajustar os processos existentes, por meio da adoção de procedimentos que visam a menor geração ou a remoção de elementos tóxicos dos efluentes industriais (JIMENEZ, DAL BOSCO & CARVALHO, 2004, p. 734).

Tais atitudes têm se tornando cada vez mais rígidas, mesmo sabendo que a sociedade vem se preocupando com impactos causados por ações humanas que deveriam ter sido prevenidas anteriormente.

A adsorção é um fenômeno físico-químico no qual os componentes de uma fase fluida, que recebem o nome de adsorbato, são transferidos para a superfície de as características de uma reação química, sendo este tipo de processo denominado quimissorção (SCHNEIDER, 2008). Quando a interação entre as moléculas do meio sólido é fraca, onde suas ligações intermoleculares são baseadas em forças de Vander Wals e/ou interações eletrostáticas como, por exemplo, os de dipolo dá-se o nome de processo de fisissorção (GUELF & SCHEER, 2007).

2.2.1 Método de Bioissorção

A busca de novas tecnologias de tratamento de águas residuárias tem se focalizado no uso de biomassa como material bioissorvente, ganhando credibilidade nos últimos anos por apresentar um bom desempenho (MONTEIRO, 2009).

O uso de bioissorvente tem se destacado como uma forma eficaz e atual perante as necessidades ambientais, pois ao mesmo tempo em que procura resolver de forma prática os problemas da poluição hídrica se adequa perfeitamente na utilização dos resíduos industriais que poluem o meio ambiente (DA SILVA & PIRES, 2014). A bioissorção é definida como a remoção de espécies, compostos e particulados metálicos de uma solução por material biológico (bioissorvente) (CALFA & TOREM, 2007).

Tabela 2 - Estudos realizados com a utilização de resíduos agroindustriais na adsorção

AUTOR	ESTUDO
Albertini; Carmo e Prado (2007)	Serragem e bagaço de cana-de-açúcar
Boas et al., (2012)	Macadâmia natural e tratada
Da Silva et al., (2013)	Fibra do coco verde
Colla e colaboradores (2014)	Farelo de soja e casca de arroz fermentados com <i>Aspergillus flavus</i>
Da Gama (2016)	Casca do amendoim, carvão carbonizado e carvão ativado

Fonte: Pesquisa direta, (2017).

Muitas pesquisas estão sendo voltadas para o uso de biomassa na remoção de metais, a partir de uma grande variedade de materiais biológicos, por possuírem grande capacidade de captação, baixo custo e serem eficientes em baixas concentrações dos metais (MONTEIRO, 2009). Em geral, para um adsorvente poder ser caracterizado como "de baixo custo", requer que seja de natureza abundante e fácil obtenção, ou seja, um subproduto/resíduo de uma indústria, necessitando de pouco processo para ser utilizado (COELHO et al., 2014).

Estudos indicam uma grande variedade de resíduos agroindustriais sendo utilizados como bioissorvente, por meio da Tabela 2 é possível observar alguns desses estudos já realizados. Por meio da análise dos trabalhos encontrados na

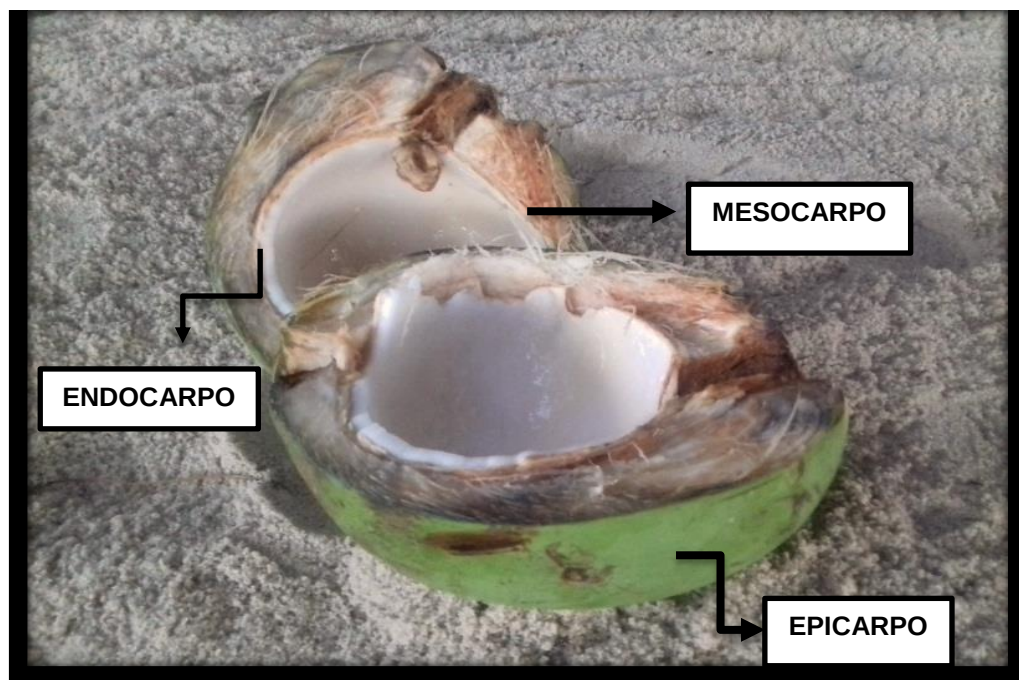
Tabela 2 é possível destacar a pesquisa de Silva et al., (2013), onde utilizou-se a fibra do coco verde como material bioabsorvente de metais pesados em efluente de indústria de tintas contendo Ferro e Alumínio, ressaltando que o coco é um resíduo produzido em grandes quantidades, com cerca de 400 mil toneladas anuais.

2.3 COCO DA PRAIA (*Cocos nucifera* L.)

2.3.1 Características Botânica

O coqueiro (*Cocos nucifera* L.) pertence à família Palmae, uma das mais importantes da classe Monocotyledoneae. A Figura 1 a seguir ilustra o coco, fruto do coqueiro, e suas partes constituintes.

Figura 1 - Fruto do coco verde



Fonte: Pesquisa direta, (2017).

Seu fruto é, botanicamente, uma drupa, formada por uma epiderme lisa ou epicarpo, que envolve o mesocarpo espesso e fibroso (VALE; BARROSO & QUIRINO, 2004). Além do endocarpo, camada que envolve a semente, possui aspecto lenhoso e torna-se rígida com o seu crescimento. A polpa, também chamada de albumén ou endosperma sólido, é a cama carnosa, branca, consistente ou gelatinosa dependendo do grau de maturação do fruto, e por fim o albumén líquido que consiste na água do coco. Possui raiz em forma de sistema radicular

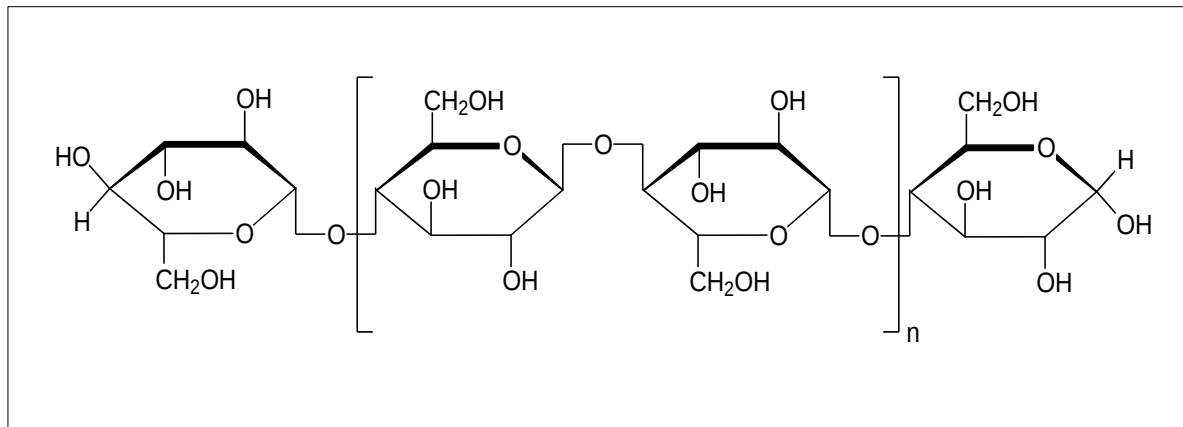
fasciculado, seu caule é do tipo estipe e as folhas do tipo penada (SANTANA, 2012).

É possível cultivar o coqueiro-gigante, chegando a existir de 60 a 70 anos, gerando até 60 frutos/planta/ano, podendo possuir tamanho médio ou grande, além dele encontramos também o coqueiro-anão, com desenvolvimento mais lento, iniciando a produção entre dois a três anos e produzindo muito frutos (de 150 a 200 frutos/planta/ano) e por fim o coqueiro-híbrido intervarietal (anão x gigante) de ampla utilidade comercial e muita utilidade doméstica e industrial (FERREIRA; WARWICK & SIQUEIRA, 1998).

2.3.2 Componentes e Estruturas

A casca do coco verde, assim como a do coco maduro, é constituída por uma fração de fibras e outra denominada de pó (CORRADINI et al., 2009). A fibra do coco é lignocelulósica obtida a partir do mesocarpo fibroso do coco, fruto do coqueiro (*Cocos nucifera* L.) cultivado extensivamente nos trópicos (ISHIZAKI et al., 2006).

Figura 2 – Fórmula estrutural da celulose



Fonte: Adaptado de Tomczak, (2010).

Quanto à composição da casca do coco verde, suas fibras são constituídas por celulose, lignina, hemicelulose, pectina e minerais. O constituinte que mais se destaca é a celulose, a qual dá resistência às fibras, ilustrada na figura 2. Já a lignina é um polímero que liga as fibras celulósicas entre si, sendo responsável pela resistência à compressão ao tecido muscular e também as fibras, fornecendo proteção aos carboidratos açúcares presentes contra os danos físicos e químicos. A hemicelulose faz a ligação entre a celulose e a lignina. A pectina possui função

aglutinate e os sais minerais compõem a cinza quando as fibras são incineradas (ROCHA et al., 2015).

Na Tabela 3 a seguir estão representados os componentes presentes na casca do coco verde e as porcentagens existentes *in natura* e em meio alcalino.

Tabela 3 - Composição química da fibra da casca do coco verde *in natura* e após ativação com NaOH

Componentes	<i>In natura</i>	Pré-tratamento alcalino
Celulose (%)	24,70	55,17
Hemicelulose (%)	12,26	7,80
Lignina (%)	40,10	29,91
Cinzas (%)	2,53	0,89
Extrativos (%)	2,63	-----
Total	82,25	93,77

Fonte: Adaptada de Cabral et al., (2017).

A Tabela 3 representa em porcentagem os constituintes presentes na casca do coco verde *in natura* e após tratamento, onde observa-se que em maior quantidade está a lignina, responsável pela resistência da fibra, com cerca de 40,10%, após tratamento seu percentual diminuiu para 29,91% aumentando o percentual de celulose de 24,70% para 55,17% a hemicelulose responsável pela ligação entre a celulose e a lignina também caiu de 12,26% para 7,80%, tais caracterizam-se como os principais constituintes, em menor número estão as cinzas e extrativos.

2.3.3 Descarte no meio ambiente dos resíduos

O consumo da água de coco verde no Brasil é crescente e significativo. A grande demanda é suprida, principalmente, pela extração da água do fruto *in natura* (CARRIJO; LIZ & MAKISHIMA, 2002).

São diversos os tipos de subprodutos e resíduos agroindustriais gerados no nosso país hoje, como por exemplo, bagaços de cana-de-açúcar, caju, coco verde, além de infinitas outras possibilidades que aos poucos estão se tornando uma grande preocupação para os ambientalistas (DA SILVA & PIRES, 2014).

A casca de coco verde, subproduto do uso e da industrialização da água do

coco, é depositada em lixões e às margens de estradas. É um material de difícil decomposição, pois leva mais de oito anos para se decompor (OLIVEIRA, 2010).

Cabe ressaltar que o lixo constituído pela casca do coco após o consumo é diferente do lixo comum que pode ser recolhido manualmente por meio de campanhas de conscientização ambiental, além de danificarem os recipientes de coleta de lixo, que em geral são de plástico e acabam quebrando (DA SILVA, 2014).

A seguir na Figura 3 é possível observar os resíduos sólidos citados, nos litorais de nosso país é comum às pessoas fazerem o descarte do coco, após consumirem a água na beira do mar, grande negligência ao meio ambiente.

Figura 3 - Descarte inadequado do coco na beira-mar



Fonte: Pesquisa direta, (2017).

O desenvolvimento de alternativas de aproveitamento da casca de coco verde possibilita a redução da disposição de resíduos sólidos em aterros sanitários e proporciona uma nova opção de rendimento junto aos sítios de produção (ROSA et al., 2001). Nos estudos de aplicação de biomassa como adsorvente, o uso da casca do coco tem se tornado um dos principais para descontaminação de metais pesados em efluentes líquidos provindos da indústria química (MAGALHÃES & NEVES, 2011).

2.4 METAIS PRESENTES EM EFLUENTES

Metais pesados em excesso podem causar muitas doenças e sérios problemas fisiológicos, já que são acumulativos no corpo humano (JIMENEZ; DAL BOSCO & CARVALHO, 2004). Aqueles elementos que não são essenciais no organismo humano não se tornam benefício para tal, além de que seus efeitos tóxicos só tendem a aumentar com o aumento de sua concentração (VIEIRA, 2000). Metais essenciais possuem uma série de funções biológicas importantes para a saúde, no entanto em altas concentrações também podem ser tornar tóxicos. A atividade de uma substância tóxica depende sempre de sua concentração no organismo, independente do mecanismo de intoxicação (AGUIAR & NOVAES, 2002).

Para que haja o controle desses elementos nocivos à saúde nos efluentes, o CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) é responsável por estabelecer o limite cada metal pesado nos efluentes. De acordo com a resolução nº 430 de 13 de maio de 2011:

Art. 7º- O órgão ambiental competente deverá, por meio de norma específica ou no licenciamento da atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 16 desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas para enquadramento do corpo receptor (BRASIL, 2011).

Através disso é de competência do órgão, por meios de suas resoluções normas, critérios e padrões controlar e manter a qualidade do meio ambiente, por meio da conscientização ao uso racional dos recursos ambientais.

2.4.1 Cobre

O cobre é um elemento químico pertencente ao grupo 11 da tabela periódica, seu símbolo é Cu. Possui número atômico 29 e número de massa 63,546 u.m. São infinitas as aplicações do Cobre na humanidade, a Tabela 4 demonstra as que mais se destacam.

Tabela 4 - O cobre e suas principais aplicações.

METAL	APLICAÇÕES
Cobre	✓ Condução de energia elétrica; ✓ Confecção de moedas e em obras de artes e fogos de artifício; ✓ Transformadores, fios, cabos condutores, conectores de aterramento; ✓ Adicionado à água com o intuito de deter a proliferação de algas e fungos.

Fonte: Rodrigues; Silva & Guerra, (2012).

Em seu estudo com planárias e camundongos sobre a toxicidade e genotoxicidade do sulfato de Cobre Prá et al., (2006) analisou as células dos respectivos animais contaminadas, os resultados apontaram o efeito tóxico e genotóxico, sendo que uma das razões apontadas para a genotoxicidade do cobre é a interferência do elemento sobre os mecanismos celulares de reparo de DNA. Além de ser nocivo a saúde o Cobre também é prejudicial à natureza, como destaca Salvador (2009). O cobre também é um contaminante ambiental, tendo como principais fontes os resíduos industriais, resíduos da mineração, os algicidas (ex.: CuSO_4) utilizados nos lagos e na incineração de materiais que contêm este metal. Para este elemento a determinação máxima encontrada em efluentes dada pelo CONAMA é de 1,0 mg/L (BRASIL, 2011).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a utilização da fibra do coco verde (*cocos nucifera* L.) como adsorvente para Cu^{2+} em amostras simuladas de efluentes.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Adquirir e elaborar o pó da casca do coco.
- ✓ Ativar o pó da casca de coco verde com NaOH para melhorar a afinidade e capacidade de adsorção de metais.
- ✓ Caracterizar as amostras pelas técnicas: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX), e Fluorescência de Raios-X (FRX).
- ✓ Testar a eficiência de adsorção do MC e MCA em ensaios de banho finito com soluções aquosas de cobre.
- ✓ Determinar e validar uma metodologia que seja adequada para quantificação das amostras.
- ✓ Determinar o teor de metal após banho finito utilizando a técnica eletroquímica de voltametria de pulso diferencial (VPD).
- ✓ Comparar a ação adsorvente do pó da casca do coco ativado com NaOH e não ativado.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 TIPO DE PESQUISA

A seguinte pesquisa é do tipo experimental com caráter qualitativo e quantitativo, segundo Gil (2002), a pesquisa experimental é de grande importância no meio científico, consiste em determinar o objeto de estudo selecionando as variáveis necessárias capazes de influenciá-lo e definir as formas de controle e de observação dos efeitos que a variável produz no objeto. Em tal pesquisa o pesquisador torna-se um agente ativo e não um mero observador.

4.2 LOCAL DE ESTUDO

Este trabalho foi realizado com base em um intenso planejamento de datas, seguindo rigorosamente todas as etapas necessárias, o procedimento experimental foi realizado no Laboratório de química do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia do Piauí- *Campus* Parnaíba, em parceria com o Laboratório do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Teresina Central e com o Laboratório de Biotecnologia (BIOTEC) da UFPI-Campus Ministro Reis Veloso.

4.3 MATERIAIS E MÉTODOS

4.3.1 Materiais e equipamentos

- ✓ Agitador magnético (EVEN HJ-S)
- ✓ Agitador Mecânico (Ame-025 Arsec)
- ✓ Agitador Shaker (DLAB SK-0330-Pro)
- ✓ Balança analítica (Marte AD 500)
- ✓ Bomba a vácuo (SOLABE 60)
- ✓ Difratorômetro de Raios-X (Siemens D5000)
- ✓ Espátula
- ✓ Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X (PANalytical - Epsilon3-XL)
- ✓ Estufa (LUCADAMA 80/150)
- ✓ Microscópio Eletrônico de Varredura (Superscan SS-550)

- ✓ Moinho De Facas Tipo Willye Te-650
- ✓ Papel de filtro quantitativo (Vetec Cód.050154)
- ✓ pHmetro TECNAL Tec-3MP
- ✓ Potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 128N
- ✓ Vidrarias: béquer, bureta, balão volumétrico, erlenmeyer, kitassato, pipeta graduada, proveta graduada, almofariz e pistilo, vidro de relógio, placa de petri,

4.3.2 Reagentes

A seguir na Tabela 5 estão apresentados todos os reagentes utilizando durante o procedimento experimental.

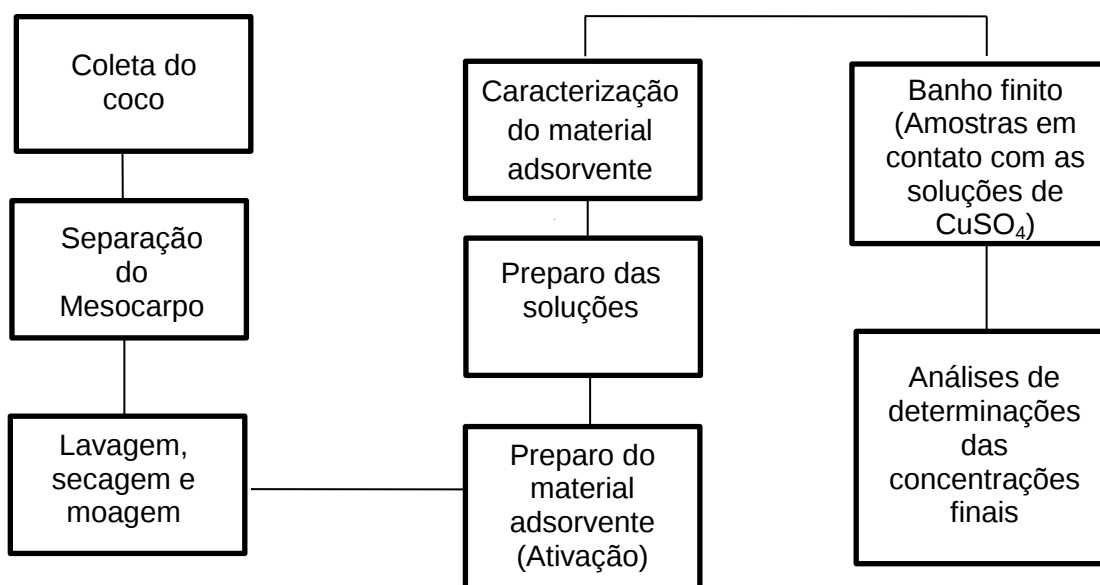
Tabela 5 – Reagentes utilizados na pesquisa

REAGENTES
NaOH (0,1M)
CuSO_4 (1,0 g.L ⁻¹)
Solução Tampão (CH_3BO_3 , CH_3COOH , CH_3PO_4 , NaClO_4 , NaOH) (PH= 5,6)
Vermelho de Alizarina (0,32 g.L ⁻¹)

Fonte: Pesquisa direta, (2017).

4.3.3 Obtenção do material adsorvente

Fluxograma 1 - Etapas da metodologia realizada na pesquisa



Fonte: Pesquisa Direta, (2018).

No Fluxograma 1 estão apresentadas as etapas da metodologia realizada nessa pesquisa. Onde inicialmente o coco verde foi coletado na cidade de Luís Correia-PI seguindo as seguintes etapas para a obtenção do pó: Separação do mesocarpo (fibra), lavagem, secagem à temperatura ambiente, trituração manual para reduzir a fibra a partículas médias sendo transformadas em pó por meio de um moinho de facas fornecido pela EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária) Meio Norte-PI. A peneira utilizada possuía a granulometria de 20 mesh. O material já seco e com a granulometria desejada para o desenvolvimento do trabalho será apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Pó da casca do coco verde obtido após as etapas de separação, lavagem, trituração, secagem e moagem



Fonte: Pesquisa direta, (2017).

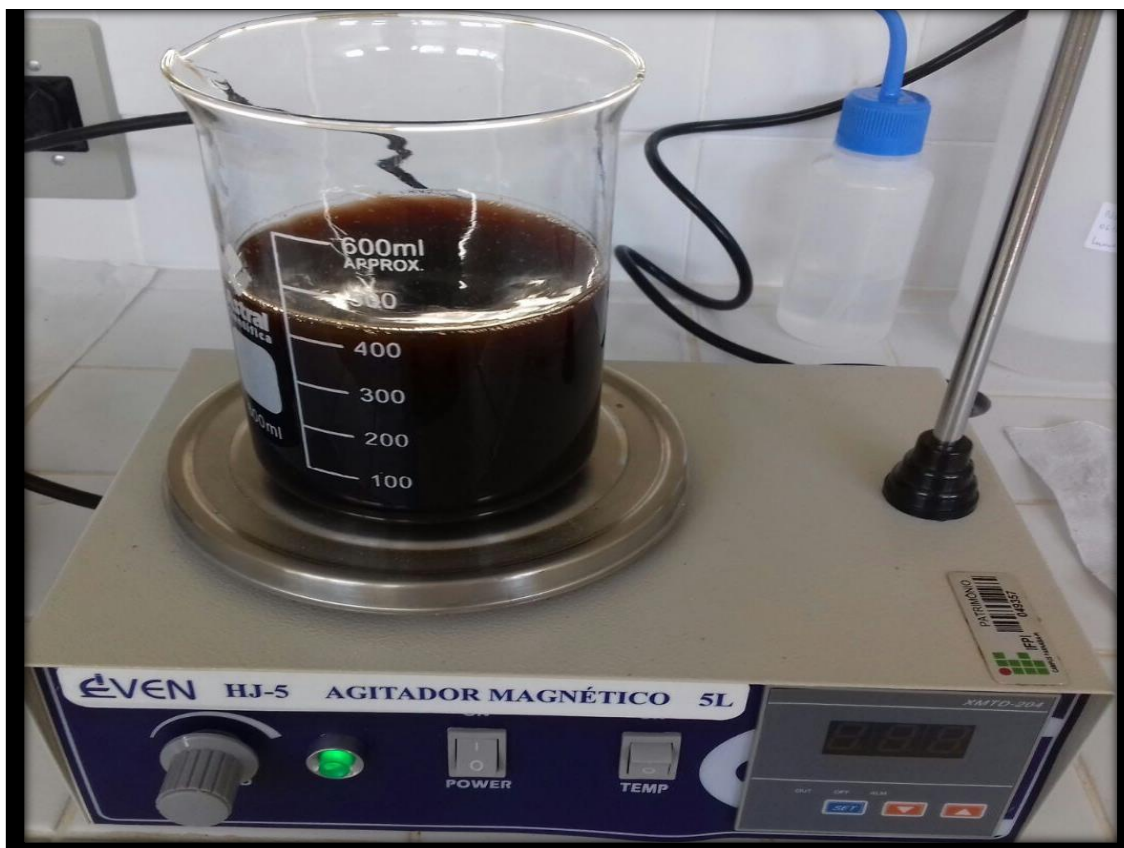
4.3.4 Preparo do material adsorvente

Parte do material obtido no item 4.3.3 foi submetido a um processo de ativação por solução de NaOH 0,1M, onde o adsorvente esteve em contato com a solução, por meio de shaker (DLAB SK-0330-Pro), em constante agitação por 3 horas, nas proporções de 4g do pó da casca do coco para 400mL de NaOH. Após a ativação o material foi filtrado a vácuo para retirar o excesso de NaOH até o ponto onde a água retirada atingisse o pH de aproximadamente 7, em seguida foi

submetido à secagem na estufa durante 3 horas para então ser macerado com a ajuda de um almofariz e pistilo e voltar novamente a forma de pó.

Por meio da Figura 5 é possível observar o processo de ativação do material adsorvente na etapa de contato com a solução de NaOH.

Figura 5 – Processo de ativação do pó da casca do coco verde com NaOH 0,1 M/3h



Fonte: Pesquisa direta, (2017).

4.3.5 Preparo das soluções

4.3.5.1 Soluções de CuSO_4 e NaOH

A partir da solução de CuSO_4 proveniente dos íons estudados (Cu^{2+}) preparou-se a solução (1g.L^{-1}) mediante diluição adequada para o estudo da adsorção. A solução de hidróxido de sódio (NaOH), 0,1M utilizada para a ativação do adsorvente também foi preparada.

4.3.5.2 Solução Tampão Britton-Robinson (BR)

Todos os ácidos utilizados no preparo do tampão Britton-Robinson (BR),

eletrólito suporte, foram adquiridos da Merck: ácido bórico (H_3BO_3), ácido acético (CH_3COOH) e ácido fosfórico (H_3PO_4). No tampão BR, todos esses ácidos encontravam-se na concentração de 0,04M. O perclorato de sódio ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) adquirido da Aldrich, foi preparado a 0,1M e adicionado ao tampão BR para ajuste da força iônica.

4.3.6 Caracterização do material adsorvente

4.3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O material foi caracterizado morfologicamente por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu SuperScan SS-550. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Teresina Central.

4.3.6.2 Difração de Raio-X (DRX)

Nesta etapa as amostras de pó da casca do coco verde *in natura* (MC) e com tratamento (MCA) foram submetidas ao método de varredura eletrônica, que consiste na incidência de raios-X sobre a amostra na de pó, compactada sobre um suporte. O equipamento utilizado é da marca Siemens D-5000. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Teresina Central.

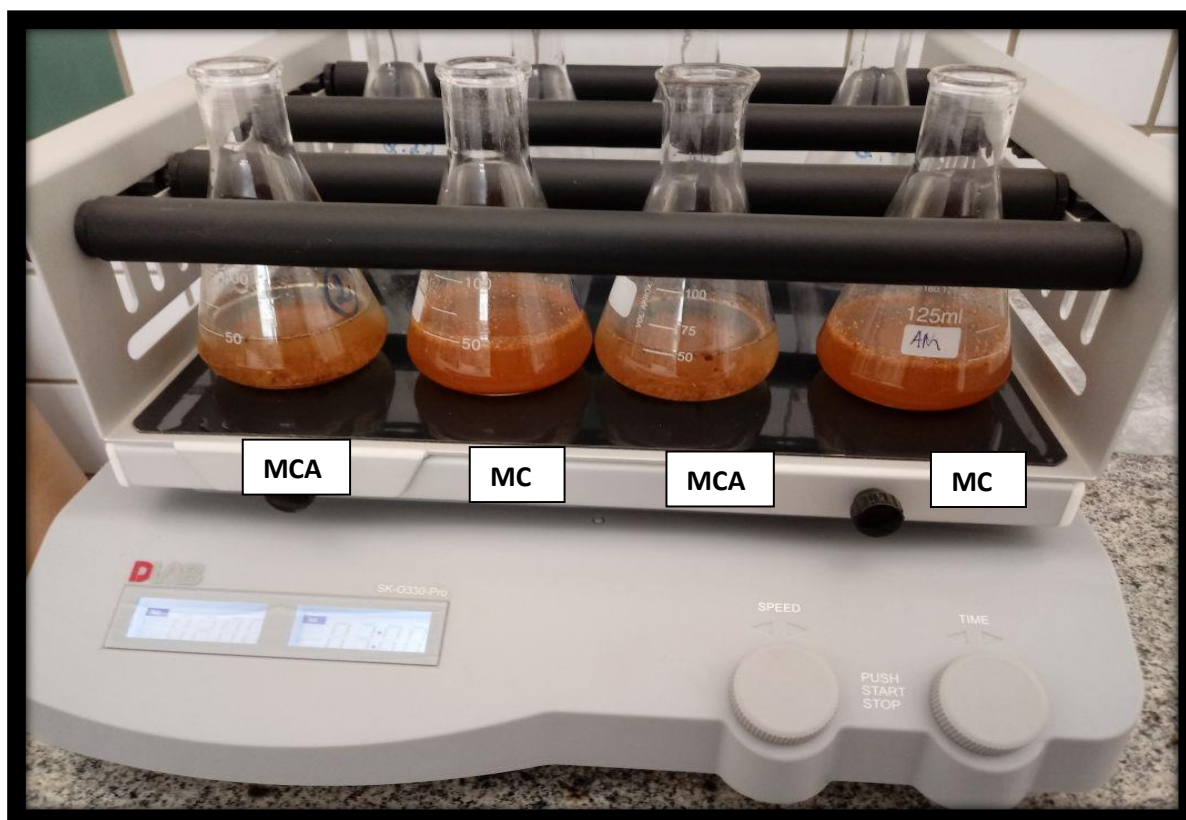
4.3.6.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

As amostras de MC e MCA foram analisadas por um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca PANalytical - Epsilon3-XL, para quantificação de elementos antes e após a ativação. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Materiais do Instituto Federal do Piauí- *Campus* Teresina Central.

4.3.7 Realização de Ensaios de Banho Finito (Teste de Adsorção)

Em erlenmeyers de 125 mL foram adicionados 50 mL de soluções de CuSO_4 e em seguida adicionou-se 0,25 g do MC e MCA para determinação da capacidade de adsorção de cada uma nas diferentes soluções. O conjunto (solução + adsorvente) foi mantido sob agitação mecânica de 200 rpm durante 3 horas de forma a garantir o equilíbrio do sistema, para finalizar as soluções foram filtradas para posterior análise de concentração. A seguir a Figura 6 ilustra as amostras com as soluções de CuSO_4 submetidas ao contato MC e MCA respectivamente no agitador shaker.

Figura 6 – Soluções de CuSO_4 submetidas ao contato com MC e MCA separadamente no agitador shaker durante o processo de banho finito



Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Legenda: Soluções de Cu em contato com MC - Mesocarpo do Coco e MCA - Mesocarpo do Coco Ativado.

4.3.8 Determinação de Cu^{2+} por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD)

A seguinte pesquisa substituiu a método de análise da Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) pela citada nesta seção, possuindo diversas em comparação a EAA. De Oliveira; Pissetti & Lucho (2016) destacam que as técnicas

eletroquímicas têm se mostrado vantajosas em alguns aspectos: alta sensibilidade, seletividade (possibilidade de se medir um analito de interesse mesmo na presença de interferentes), a não necessidade do preparo da amostra (pré-concentração, separação), rapidez e baixo custo. Através disso e sabendo que a EAA é uma técnica de custo elevado utilizou-se a voltametria nas análises das concentrações finais das amostras de CuSO_4 .

A voltametria é uma técnica eletroquímica na qual as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial (HONÓRIO, 2013).

Todas as medidas eletroquímicas de VPD foram realizadas utilizando um equipamento da Metrohm Autolab PGSTAT 128N e uma célula eletroquímica convencional contendo três eletrodos: o eletrodo de Calomelano Saturado (ECS) foi empregado como eletrodo de referência; como contra eletrodo utilizou-se uma placa de platina ($A = 2,0 \text{ cm}^2$); e como eletrodo de trabalho utilizou-se um Eletrodo de Grafite Pirolítico (EGP) modificado com uma monocamada do corante Vermelho de Alizarina S (VAS). A área eletroativa do EGP utilizado foi estimada em $0,85 \text{ cm}^2$ através de experimentos de Voltametria Cíclica em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] 10^{-3}\text{M}$, solubilizado em KCl 0,1M.

Para determinar e quantificar os íons Cu^{2+} nas soluções de CuSO_4 foram realizadas análises eletroquímicas utilizando Eletrodo de Grafite Pirolítico (EGP) modificado com uma monocamada do corante Vermelho de Alizarina S (VAS) baseado na formação de um complexo entre o VAS e o Cobre (VAS-Cu(II)) conforme já bem discutido na literatura (Cordeiro et al., 2006; Filho et al., 1999).

Neste sentido, foi construída uma nova curva analítica para a detecção do metal dentro da faixa de interesse. Depois, foram registrados voltamogramas em triplicata das amostras de fibra de coco antes e após o contato com o metal, etapa de banho finito, detalhada no item 4.3.7. O valor de corrente obtido para o pico característico do Cu^{2+} foi intercalado na curva analítica para obtenção da concentração do metal em solução após a etapa de banho. Os parâmetros otimizados para a determinação do Cu^{2+} por VPD são mostrados na Tabela 6. A validação da curva analítica foi efetuada por meio do teste de recuperação e os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos por meio das equações a seguir:

$$LD = 3 \times DP/b \quad \text{(Equação 1)}$$

$$LQ = 10 \times DP/b \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

DP - Desvio Padrão do branco

b – Coeficiente angular da curva analítica

Tabela 6 - Parâmetros utilizados na VPD para determinação do cobre

Potencial Inicial	-0.5 V
Potencial Final	0.4 V
Velocidade de varredura do potencial	10 mV/s
Modo de varredura do potencial	Pulso Diferencial
Amplitude do pulso	25 mV

Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Estas análises foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal do Piauí- UFPI *Campus* Ministro Reis Veloso, Parnaíba.

4.4 TRATAMENTO DOS DADOS

Todos os dados obtidos a partir das análises foram tratados utilizando cálculos estatísticos, sendo estes: variância, desvio padrão, média aritmética e mediana, os programas utilizados e softwares utilizados foram Origin 6.0 para realizar os cálculos estatísticos e gráficos e ChemWindow para elaborar estruturas.

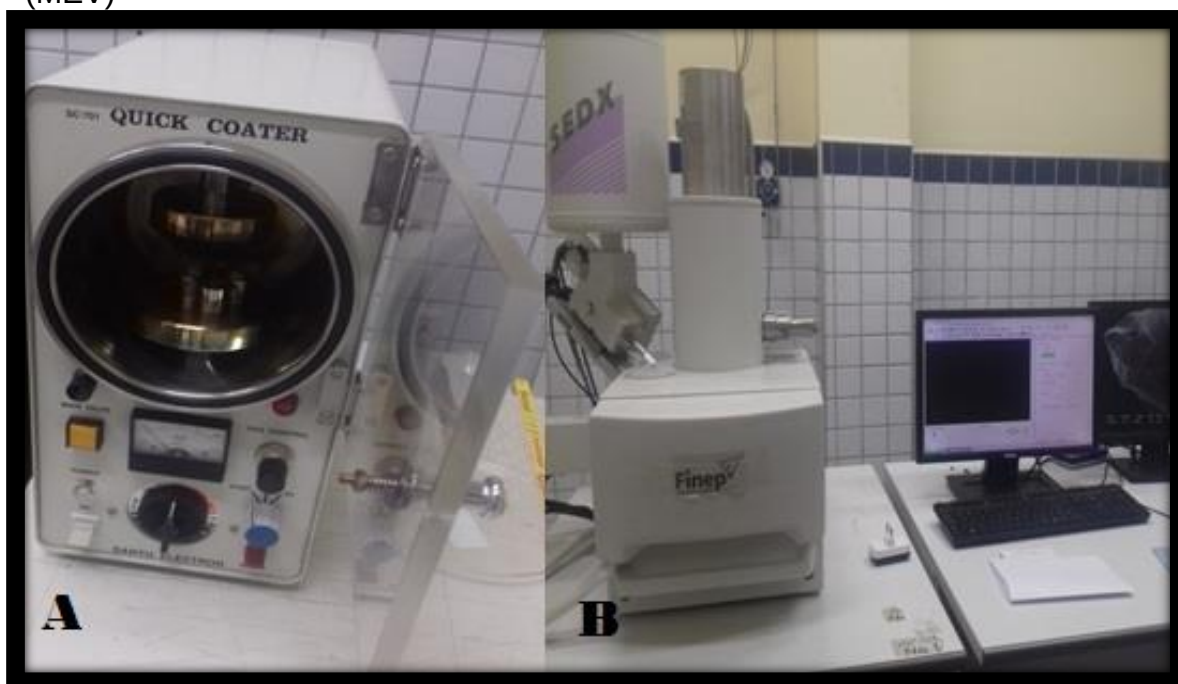
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÕES DA BIOMASSA

5.1.1 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Durante as análises do MEV, pelo fato da fibra do coco não possuir condutividade elétrica foi necessário submeter às amostras a uma etapa prévia de metalização. Segundo Duarte (2003) a metalização ocorre por meio da precipitação, a vácuo, de uma película micrométrica do material condutor, os mais utilizados são ouro e carbono, que recobrem a superfície da amostra tornando possível a condução da corrente elétrica no material.

Figura 7 – Equipamentos de metalização e da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) /



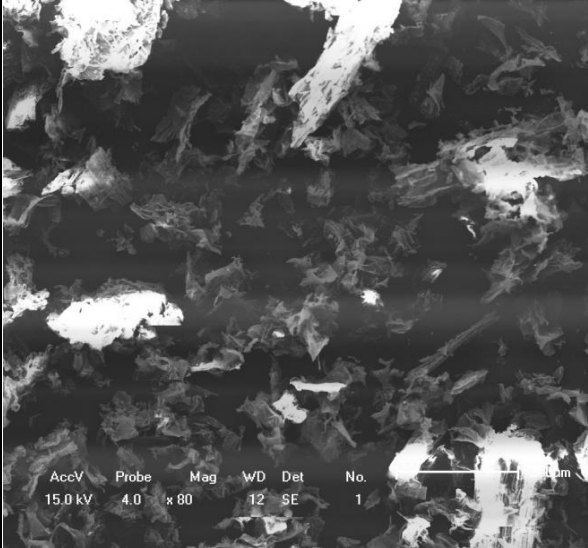
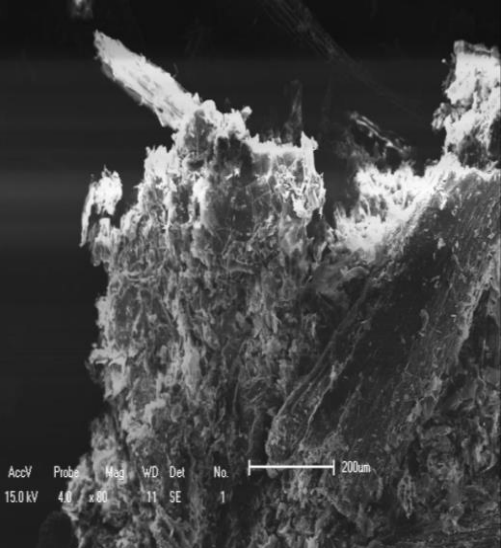
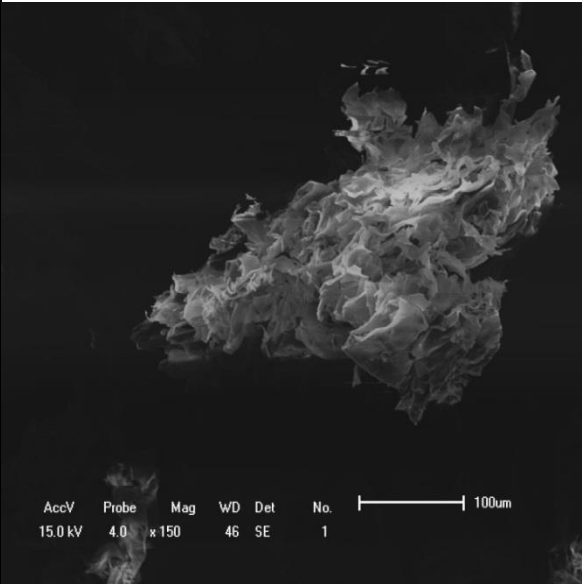
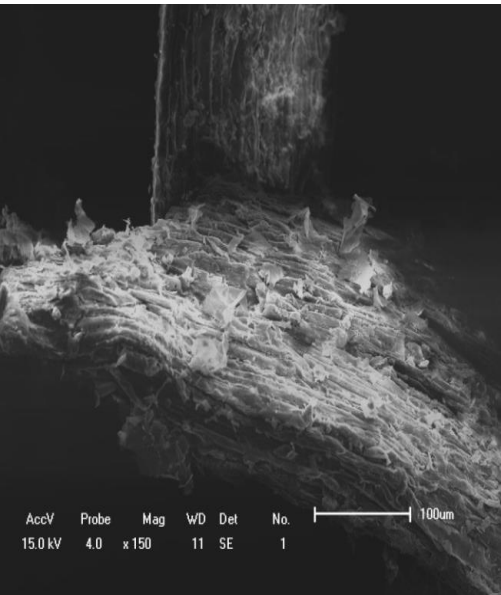
Fonte: Acervo Pessoal, (2017).

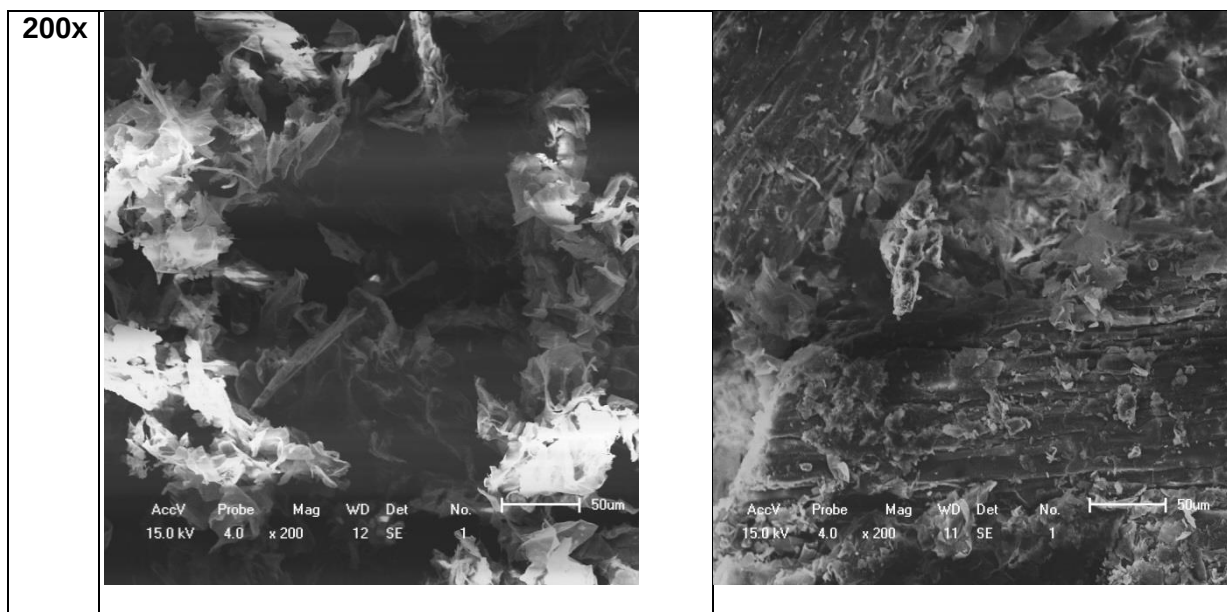
Legenda: A - Equipamento utilizado para metalização das amostras; B – Equipamento de microscopia eletrônica de varredura.

As amostras foram submetidas a banho de ouro com um metalizador QUICK COATER SC-701 (SANYU ELECTRON). A Figura 7 ilustra os equipamentos utilizados para a metalização e o Microscópio Eletrônico de Varredura respectivamente.

Os resultados das micrografias obtidos por microscopia eletrônica de varredura das amostras estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 - Micrografias das amostras de MC e MCA com ampliações de 80x, 150x e 200x

	MC	MCA
80x		
150X		

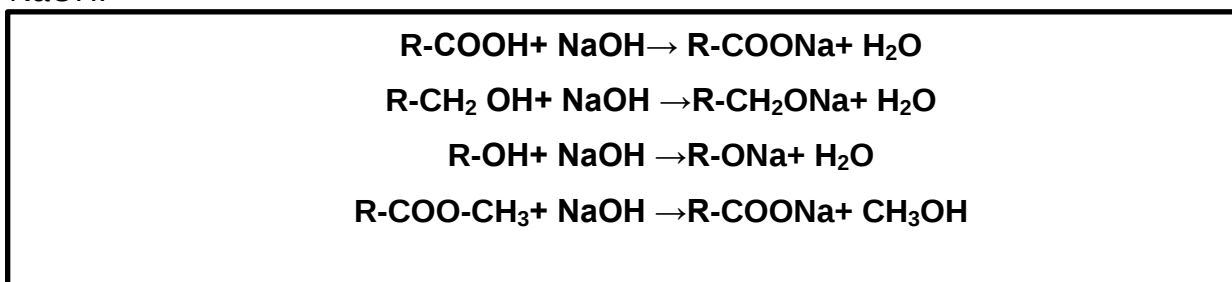


Fonte: Pesquisa direta, (2017).

É possível observar que em todas as figuras a morfologia do material é irregular e porosa, as irregularidades facilitam a agregação dos metais na fibra. É visível que após tratamento os poros diminuíram de tamanho e aumentaram em quantidade, principalmente nas figuras com 80x e 200x, o que irá favorecer a uma melhor retenção dos íons metálicos.

A seguir no Quadro 1 são representados as reações que ocorrem ao ativar a fibra do coco com NaOH.

Quadro 1 – Reações químicas das modificações das fibras pelo tratamento com NaOH.



Fonte: Adaptado de Salvador, (2009).

Ainda segundo Salvador (2009), esta reação de hidrólise favorecerá o aumento dos sítios de adsorção do adsorvente, isso devido à formação dos grupos R-COO, R-CH₂O e R-O. Em seu estudo Sousa (2007) ativou o pó da casca do coco com diferentes tratamentos químicos, a fim de selecionar os mais promissores. Ao analisar os resultados constatou que o tratamento com NaOH 0,1M, foi um dos dois

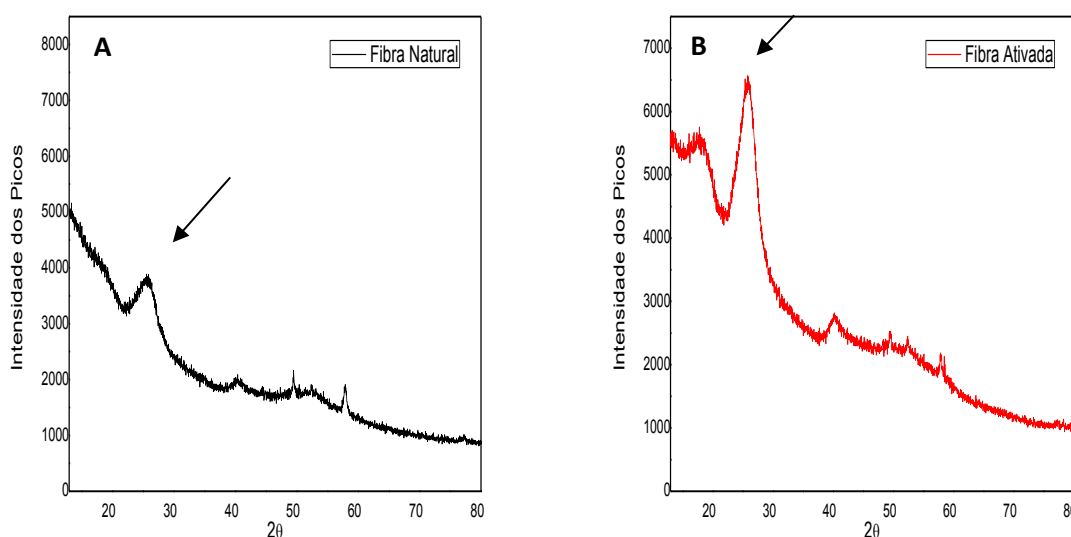
que tornaram o adsorvente mais eficiente, com até 97,9% de remoção de íons Cu^{2+} , além de sua facilidade de manuseio e baixo custo.

5.1.2 Análise de Difração de Raios-X (DRX)

Ao caracterizar um material por difração de raios X, ocorre uma interação entre a radiação eletromagnética, no caso os raios X, e a amostra. No geral a incidência dos raios sobre um átomo causa o espalhamento da radiação em diversos sentidos. A interferência construtiva causada por esses raios espalhados vindos de vários átomos é o que caracteriza a difração (SCAPIN, 2003).

Com o objetivo de caracterizar a estrutura cristalina do pó da fibra do coco antes e após tratamento foram feitas análises de difração, a Figura 9 a seguir ilustra os resultados obtidos.

Figura 9 – Difrátogramas das amostras de MC e MCA



Fonte: Pesquisa direta, (2017).

Legenda: A – Espectro da fibra natural; B – Espectro da fibra ativada.

Ao analisar os espectros de Difração de Raios-X do MC e MCA é possível observar que em aproximadamente $2\theta=25^\circ$ está indicado um pico referente à uma região cristalina. Segundo Tomczak (2010) a constituição da fibra natural é de basicamente microfibrilas cristalinas constituídas de celulose, conectadas por meio de camadas amorfas de lignina e hemicelulose, Em seu estudo utilizou a difração de

raios X para caracterizar fibras de coco e curauá, no qual através das análises observou o pico correspondente da celulose, presente em 24,7°, o que condiz com o pico da figura 9.

Segundo Kian al., (2017) após isolar e caracterizar a celulose de fibras de rosela, por meio desta mesma técnica, pôde perceber que com a exposição da celulose a uma concentração significativa de NaOH, a interação hidrofóbica desta molécula se tornou mais forte, o que consequentemente gerou uma maior estabilidade à forma cristalina, tornando o pico mais nítido, isso explica o fato do espectro da fibra tratada possuir uma maior intensidade. Os picos correspondentes a celulose estão presentes nos dois espectros, porém em intensidades bem distintas, no espectro da fibra natural a intensidade é de aproximadamente 4000 e após tratamento de 6800. Como já visto anteriormente na Tabela 3, Cabral (2017) apresenta os índices de componentes presentes na fibra do coco nessas duas situações, é possível notar o aumento significativo da celulose após tratamento, passando de 24,70 para 55,17, enquanto que a porcentagem de lignina diminuiu de 40,10 para 29,91 e a de hemicelulose 12,26 para 7,80. Ainda segundo TOMCZAK (2010) ao remover parte da lignina e hemicelulose as fibras naturais irão se tornar mais rígidas e menos densas, permitindo que a região interfibrilar de rearranje ao redor do eixo principal da fibra, aumentando o índice de cristalinidade das fibras.

5.1.3 Análise de Fluorescência de Raios-X (FRX)

As análises de Fluorescência de Raios-X do MC e MCA foram feitas com o objetivo de quantificação de elementos antes e após a ativação com NaOH, o elemento considerado foi o Sódio, com o objetivo de observar se o processo de ativação foi efetivo. A seguir na Tabela 7 estão os resultados obtidos.

Tabela 7 - Fluorescência de Raios-X das amostras MC e MCA

Elemento	Na
MC(%)	12,915
MCA(%)	45,986

Fonte: Pesquisa Direta, (2017).

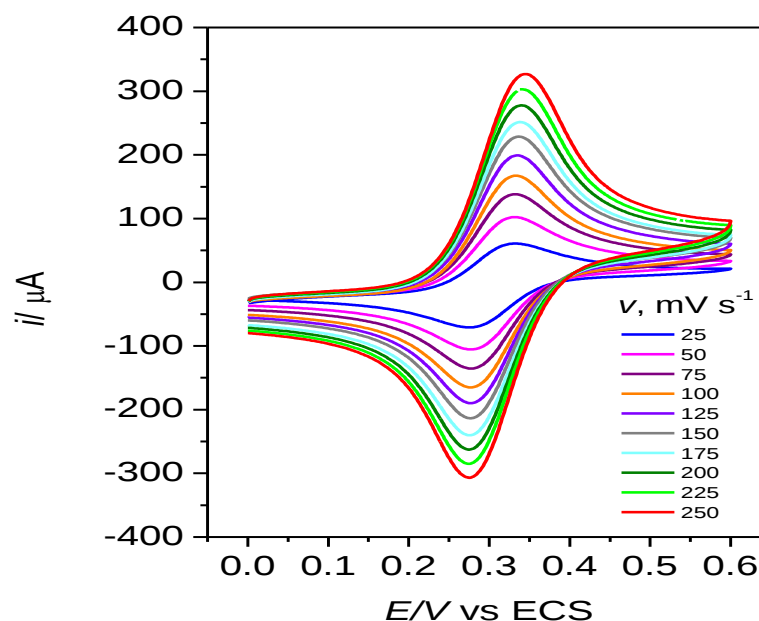
Segundo Salvador (2009) A composição química da casca de coco depende de vários fatores que influenciam o crescimento da planta e a produção do fruto, entre estes fatores encontram-se: a fonte, a época do ano, a quantidade de chuvas, etc. A Tabela 7 indica em porcentagem a quantidade de Sódio (Na) nas fibras natural e ativada é facilmente possível notar que o teor de Sódio (Na) aumentou consideravelmente, confirmando que o tratamento alcalino foi efetivo.

5.2 DETERMINAÇÃO DE Cu^{2+} POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (VPD)

5.2.1 Determinação da área do eletrodo

O cálculo da área eletroativa do eletrodo foi realizado a partir de voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades para o EGP na presença de ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 10^{-3} M, solubilizado em KCl 0,1 M. A Figura 10 ilustra o voltamograma obtido.

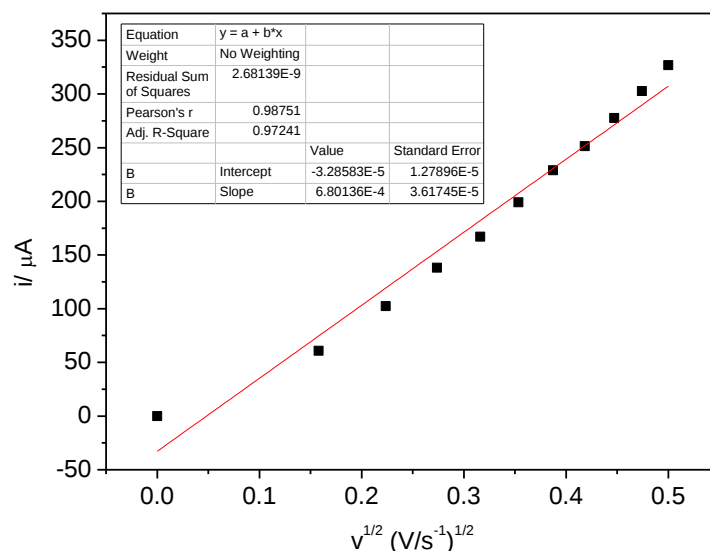
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades para o EGP na presença de ferrocianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) 10^{-3} molar, solubilizado em KCl 0,1 molar.



Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Em seguida plotou-se um gráfico, considerando as correntes de pico de oxidação ou redução para enfim utilizar os dados obtidos na equação de Randles-Sevcik para encontrar o valor da área, demonstrado na Figura 11.

Figura 11 - Relação entre corrente de pico do processo anódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura.



Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Legenda: Dados extraídos da Figura 10.

A equação de Randles-Sevcik é dada por:

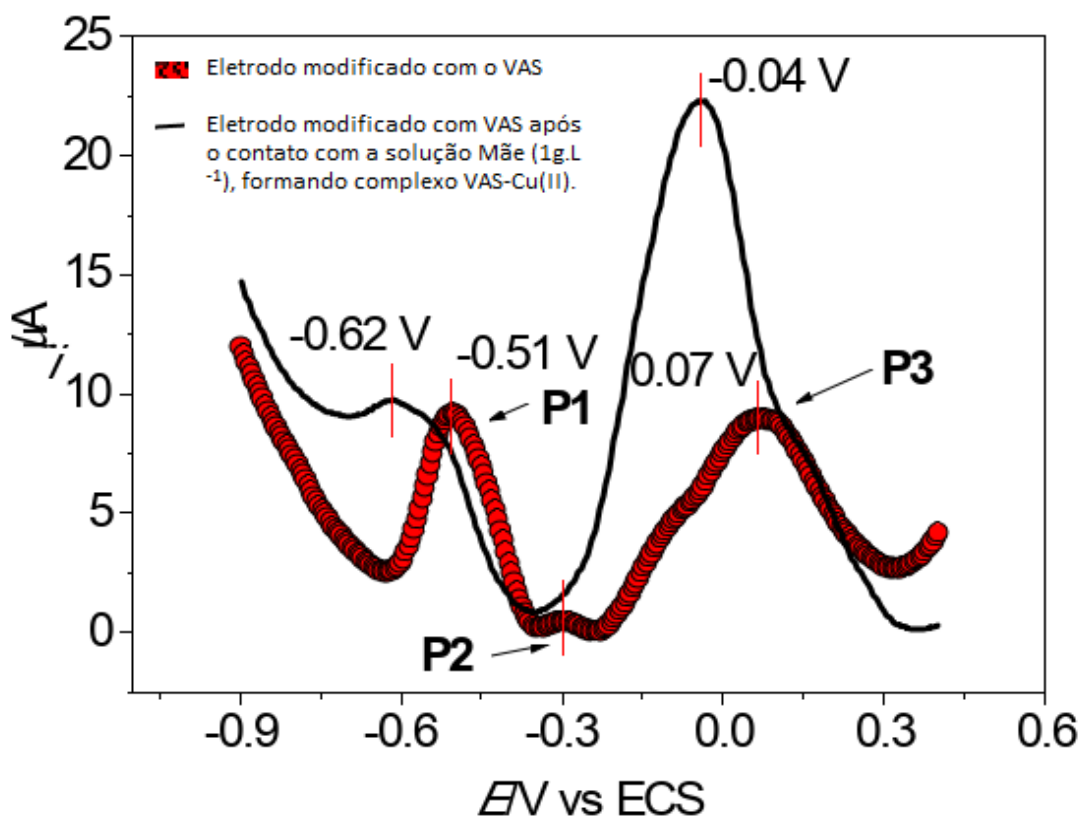
$$I_p = \left(2,687 \times 10^5 \cdot n^{\frac{3}{2}} \cdot A \cdot D^{\frac{1}{2}} \cdot C \right) \cdot v^{1/2} \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde a unidade de corrente de pico (I_p) estará em A quando a da área (A) estiver em cm^2 e as de D (coeficiente de difusão) em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, v (velocidade de varredura) em V s^{-1} e C (concentração) em mol cm^{-3} . A partir dos coeficientes angulares das retas mostradas na Figura 11, foi feito a estimativa da área ativa do EGP em $0,85 \text{ cm}^2$;

5.2.2 Comportamento voltamétrico do ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo de grafite

Atualmente o uso de Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs) têm se tornado frequente nos processos voltamétricos, muitos estudos englobam tais utilizações. FILHO; ZHANG & CHIERICE (1999) utilizam em sua pesquisa o Vermelho de Alizarina S (VAS), podendo concluir que este apresenta uma resposta voltamétrica simples de ser avaliada além de sua facilidade de preparo, comparado à preparação mais elaborada de outros eletrodos similares, e a simplicidade de renovação de sua superfície. Por meio disso a seguinte pesquisa selecionou o VAS como modificador químico da superfície do eletrodo de Grafite Piroclítico. A Figura 12 a seguir ilustra a resposta do eletrodo obtida a partir da VPD do VAS antes e após o contato com a solução de CuSO_4 , formando o complexo VAS-Cu(II).

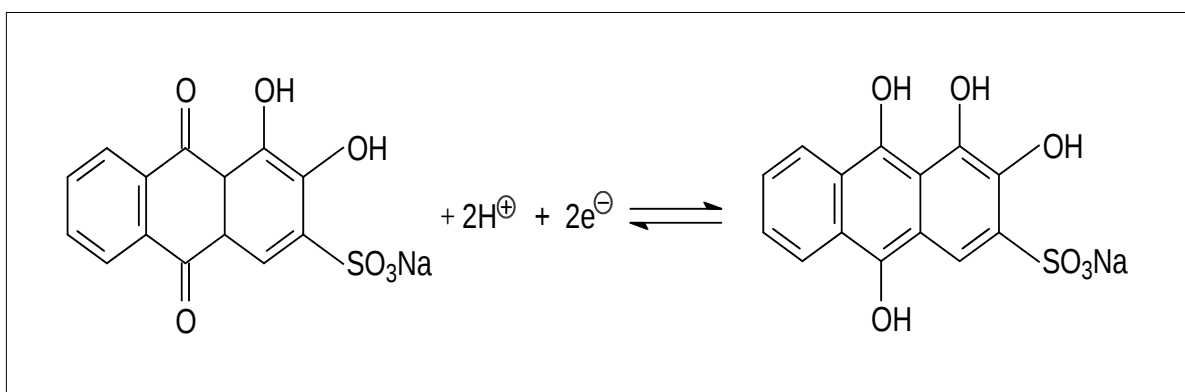
Figura 12 - Resposta eletroquímica obtida por VPD do VAS e do complexo VAS-Cu(II) registrados em tampão BR pH 5.6.



Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Ao analisar a curva vermelha responsável pela resposta eletroquímica do eletrodo com o ligante VAS é possível observar três processos de oxidação em -0.51 (P1), -0,3 (P2) e outro em +0,07 (P3), são referidas à resposta do ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico. O (P1) é atribuído ao processo envolvendo dois elétrons e dois prótons o qual é devido ao grupo para-quinona da molécula do VAS, a Figura 13 ilustra essa reação. FILHO; ZHANG & CHIERICE (1999) destacam que o poder da complexação do VAS está diretamente relacionado com o grupo para-quinona e de suas hidroxilas, por meio das quais os íons Cu(II) presentes na solução podem ser complexados e com isso pré-concentrados na superfície do eletrodo.

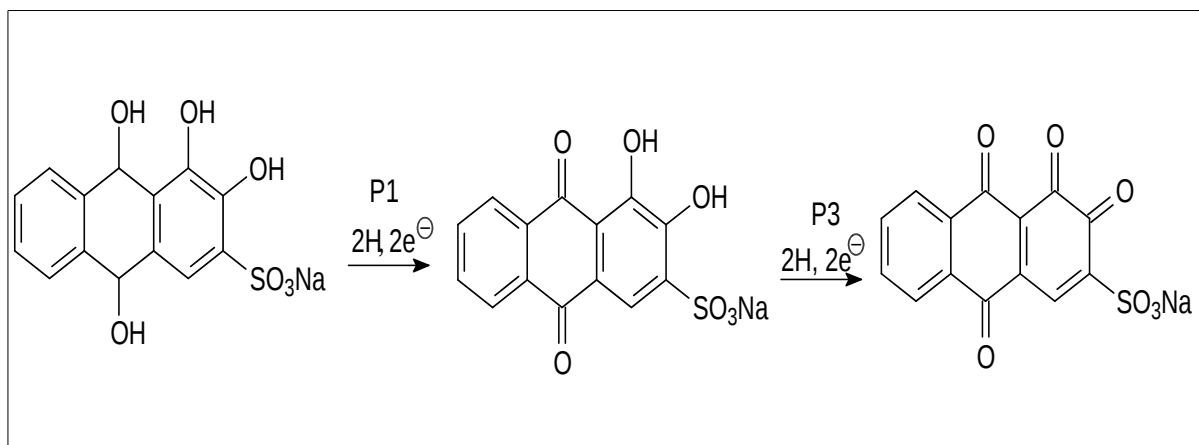
Figura 13 - Processo redox responsável pela resposta reversível do ligante VAS



Fonte: Adaptado de Filho; Zhang & Chierice, (1999).

No processo (P2) segundo Schumacher (2011) a unidade de antraquinona localizada no anel central da molécula do VAS, deriva a hidroquinona, e no último caso (P3), o produto de oxidação é uma ortoquinona altamente reativa do sistema, ou seja, são produtos poliméricos que permanecem adsorvidos na superfície do eletrodo após a aplicação de um potencial elétrico. A Figura 14 a seguir se refere ao mecanismo destes processos.

Figura 14 – Reação de possíveis equilíbrios e processo correspondente a redução do ligante VAS



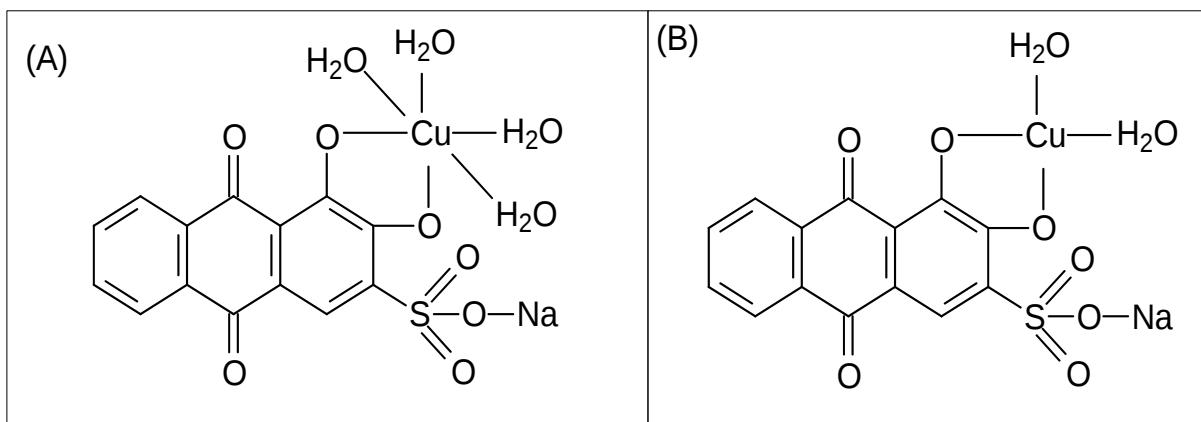
Fonte: Adaptado de Schumacher, (2011).

5.2.3 Complexação de íons Cu (II) na superfície do eletrodo de GP, quimicamente modificado pelo ligante VAS

Para ser realizada a modificação química o eletrodo de grafite foi polido e em seguida imerso por alguns segundos na solução do ligante sob agitação, para posteriormente ser imerso na solução padrão de CuSO_4 (1g.L^{-1}), o pH 5,6 foi selecionado pois, segundo a literatura essa resposta do complexo aparece com maior evidência entre pH 5 e 6 (FILHO; ZHANG & CHIERICE (1999); CORDEIRO et al., 2006). A curva preta demonstra a resposta eletroquímica do metal após contato com o ligante, onde o processo (P1) se desloca de -0,51 V a -0,62 V, típico da formação do complexo Cu(II)-VAS. Cordeiro et al., (2006) em seu trabalho obtêm resultados onde a molécula do VAS pode ser fortemente adsorvida na superfície do eletrodo de grafite, coordenando com a solução de cobre para formar um complexo, sabendo que o voltamograma apresentou as mesmas ondas que correspondiam ao grupo da paraquinona indicando assim que tal grupo não participa da coordenação com o centro do Cobre. A Figura 15 demonstra a estrutura molecular do complexo Cu (II)-VAS e a após a redução de um elétron produzindo Cu (I)-VAS.

Em aproximadamente -0.04V foi observado um novo processo de oxidação referente à presença do Cobre, após interagir formando o complexo Cu(II)-VAS.

Figura 15 - Estruturas moleculares propostas para os complexos de Cu com o ligante VAS.

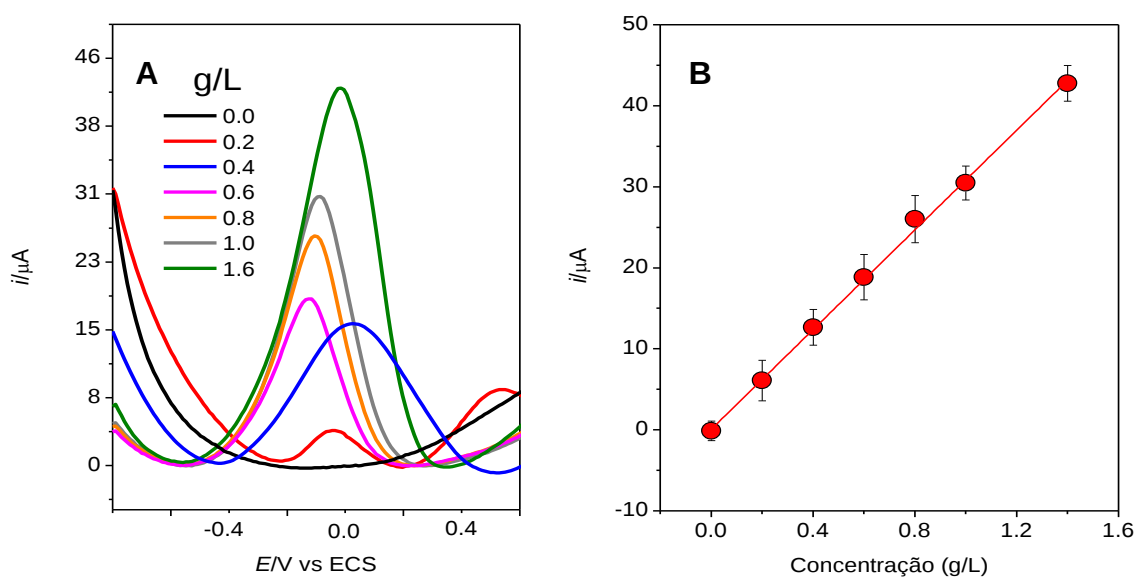


Fonte: Adaptado de Cordeiro et al., (2006).

Legenda: Complexos (A) Cu (II)-ARS e (B) Cu (I)-ARS.

FILHO; ZHANG & CHIERICE (1999) descrevem: “Neste caso, os átomos de cobre movem-se para fora desta interface e formam um contínuo filme de cobre na superfície do eletrodo, o qual é redissolvido próximo 0,0 V em forma de pico “stripping””. Este processo de oxidação foi selecionado para as análises de adsorção de Cu após o contato com as amostras de MC e MCA.

Figura 16 - A) voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de soluções de CuSO_4 e B) respectiva curva analítica. Dados obtidos em tampão BR, pH 5,6.



Fonte: Pesquisa direta, (2018)

Na curva analítica ilustrada na Figura 16, foram utilizadas concentrações em ordem crescente, no intervalo de concentração de interesse, para a análise da capacidade adsortiva, adaptando o método a partir da literatura (FILHO; ZHANG & CHIERICE, 1999).

Em seguida os limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) foram obtidos por meio das equações a seguir:

$$\text{Concentração (g/L)} = (\text{corrente em } \mu\text{A } 0,505) / 30,312 \quad (\text{Equação 4})$$

LD = 0,0096 g/L (ou 9,6 mg/L)

LQ = 32 mg.L⁻¹

Faixa linear 0,032 a 1,4 g/L

O LD implica na menor concentração detectada pelo método sem quantificação, já o LQ se caracteriza por ser a menor concentração detectada e também quantificada. Os limites encontrados pelo método adaptado são de concentrações maiores do que a determinada pelo CONAMA, sabendo que para entrar em acordo com a determinação seria necessário uma nova varredura com intervalos de concentrações menores.

Como meio de validação do método foi necessário realizar um teste de adição e recuperação, onde se utilizou três concentrações, inicialmente uma concentração próxima do limite de detecção, uma intermediária e outra mais alta, em seguida foram feitas as leituras os quais seguem abaixo os resultados da Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados obtidos para o teste de recuperação de Cu(II) adicionado com diferentes concentrações de CuSO₄ em tampão BR 0,04 mol/L, pH 5,6

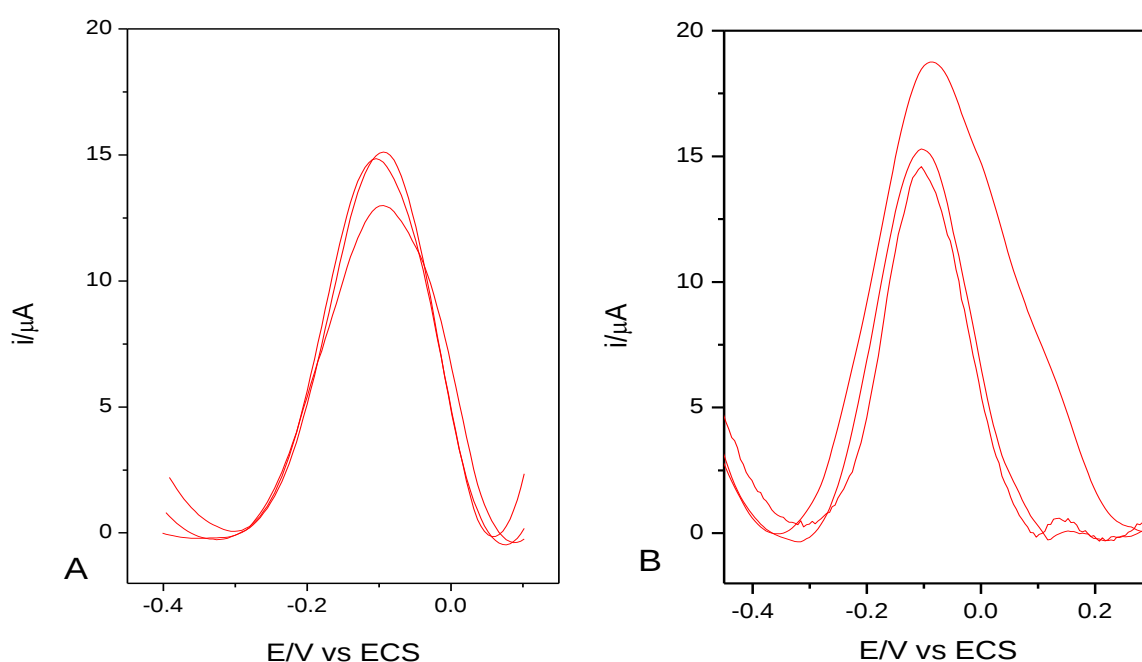
Adicionado (g/L)	Recuperado (g/L)	Recuperado (%)
0,040	0,038	95.0
0,450	0,441	98.0
1,000	0,997	99.7

Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Os resultados obtidos foram bem satisfatórios, recuperações acima de 90%, provando que o método é válido para a faixa linear utilizada, podendo assim ser aplicado pra quantificar Cu.

Em seguida as amostras foram analisadas e registradas com voltamogramas. VPD em triplicata para as soluções após banho finito, representados na Figura 17, através disto o valor de corrente máxima do pico foi aplicado na equação da reta para por fim obter-se as concentrações finais das soluções.

Figura 17 - Voltamogramas de pulso diferencial das soluções de CuSO_4 após banho finito



Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Legenda: A – MC; B – MCA.

Observou-se por meio dos voltamogramas que os valores de densidade de corrente aumentaram para o MCA, Figura 17 (B), quando comparado com a figura 17 (A). Isto em torno de 54% de capacidade de adsorção para o MCA e 52,7% para o MC como mostra a Tabela 9, com porcentagem acima de 50%, resultando em capacidades adsorptivas eficientes para a fibra do coco.

Tabela 9 – Concentrações das soluções de Cu antes e após contato com as amostras

Amostra	Concentração inicial da solução de Cobre (g/L)	Concentração da solução de cobre após banho finito (g/L)	Capacidade de adsorção	
			%	mg g ⁻¹
MC	1,0	0,473± 0,038	52,7	105,4
MCA	1,0	0,460 ± 0,093	54	108

Fonte: Pesquisa direta, (2018).

Por meio Tabela 9 é possível observar as concentrações de CuSO₄ utilizadas antes e após o contato com as amostras de MC e MCA.

As equações utilizadas para medir a capacidade adsorptiva foram feitas com base no trabalho de Rodrigues (2009). Para calcular a capacidade adsorptiva do MC e MCA em porcentagem de íons metálicos utilizou-se a Equação 05:

$$\% \text{ remoção} = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

C_o = Concentração inicial de íons metálicos (mg.L⁻¹) na solução, antes do contato com o bioissorvente.

C_f = Concentração final de íons metálicos (mg.L⁻¹) na solução após o contato com o bioissorvente.

A quantidade de íons metálicos adsorvidos, q (mg.g⁻¹), foi determinada pela Equação 06:

$$q = \left(\frac{C_o - C_f}{C_o} \right) \times V/M \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

V= volume da solução (L).

M = quantidade de bioissorvente de fibras de coco (g).

Ao analisar as concentrações finais em porcentagem e em mg.g^{-1} é possível observar que tais foram bem promissoras, com íons Cu adsorvidos em 52,7% (MC), 54% (MCA), $105,4 \text{ mg.g}^{-1}$ (MC) e 108 mg.g^{-1} (MCA). Isto é mais de 50% dos íons Cu^{2+} contidos nas soluções. A ativação do material adsorvente pouco influenciou na remoção dos metais, com diferença de apenas 1,3%. Dados encontrados na literatura mostram que o pH é uma das variáveis importantes no processo de remoção de metais pelos adsorventes. Sousa (2007) e Salvador (2009) utilizam o pH na solução do banho finito na faixa de 5 à 6 , variável que não foi considerada no presente trabalho, podendo ter interferido no resultado final da capacidade de adsorção.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Por meio deste trabalho visou-se caracterizar amostras de Mesocarpo de Coco (MC) e Mesocarpo de Coco Ativado (MCA) e obter dados experimentais para determinar a eficiência dessa biomassa na remoção de Cobre apresentando-se como uma alternativa para o tratamento de efluentes industriais.

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostraram que no geral o material é extremamente poroso e irregular e que após ativação com NaOH sofre modificações na sua composição elementar.

A caracterização por Difração de Raio-X indicou o pico correspondente da celulose onde, no espectro do MC a intensidade é de aproximadamente 4000 u.a e do MCA de 6800 u.a

O Limite de Quantificação (LQ) e de Detecção (LD) encontrados foram de 32 mg.L⁻¹ e 9,6 mg.L⁻¹, respectivamente.

As capacidade máximas de adsorção encontradas foram de 105,4 mg.g⁻¹ (MC) e 108 mg.g⁻¹ (MCA). Com porcentagens estimadas de 52,7% (MC), 54% (MCA).

Os resultados são promissores comprovando que a aplicação das fibras de coco como bioissorvente de íons cobre possuem capacidade de adsorção, podendo ser utilizado para fins ambientais e provavelmente com outros metais.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando a continuidade e otimização do presente trabalho, apresentam-se as seguintes sugestões:

- ✓ Avaliar a influência de parâmetros como pH, e tamanho da partícula do adsorvente no processo de adsorção;
- ✓ Aumentar o tempo de contato do MC com a solução de NaOH durante a ativação.
- ✓ Realizar ensaios de adsorção utilizando outros íons tóxicos como Cromo (VI).
- ✓ Variação da temperatura no processo de banho finito.
- ✓ Variação da concentração inicial da solução de cobre para verificação da remoção.
- ✓ Caracterizar o MC e MCA por Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV).
- ✓ Testar o processo de bioadsorção com outros materiais biodegradáveis.
- ✓ Utilização de efluentes reais de indústrias petroquímicas.
- ✓ Adequação do método para concentrações menores que se encaixem nos padrões do CONAMA.

REFERÊNCIAS

- ALBERTINI, S; CARMO, L. F. & PRADO FILHO, L.G. Utilização de serragem e bagaço de cana-de-açúcar para adsorção de cádmio. **Ciênc. Tecnol. Aliment**, v. 27, n. 1, p. 113-118, 2007.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), Brasília, DF, 2011.
- BOAS, N. V. et al. Biossorção de cobre utilizando-se o mesocarpo e o endocarpo da macadâmia natural e quimicamente tratados. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental-Agriambi**, v. 16, n. 12, p. 1359-1366, 2012.
- CABRAL, M. M. S. et al. Composição da fibra da casca de coco verde in natura e após pré-tratamentos químicos. **Engevista**, v. 19, n. 1, p. 99-108, 2017.
- CALFA, B. A.& TOREM, M. L. **Uso de Biomassas em Processo Combinado Biossorção/Flotação para Remoção de Metais Pesados**. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica, Rio de Janeiro 2007.
- CARRIJO, O.A.; LIZ, R.S. & MAKISHIMA, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 20, n. 4, p. 533-535, dezembro 2002.
- COELHO, G. F. et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences, Umuarama**, v. 3, p. 291-317, 2014.
- COLLA, L. M. et al. Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. **Ciência & Engenharia**, v. 23, n. 2, p. 67-74, 2014.
- CORDEIRO, C. R. B. et al. Ultra trace copper determination by catalytic-adsorptive stripping voltammetry using an alizarin red S modified graphite electrode. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 1, p. 343-353, 2006.
- CORRADINI, E. et al. Composição química, propriedades mecânicas e térmicas da fibra de frutos de cultivares de coco verde. **Embrapa Agroindústria Tropical-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2009.
- DA GAMA, B. M. V. **Avaliação do uso de adsorventes preparados a partir de resíduo agroindustrial na adsorção de fenol e Cd²⁺**. 2016. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Pernambuco-RE, 2016.
- DAL MAGRO, C. et al., Biossorção passiva de cromo (VI) através da microalga *Spirulina platensis*. **Química Nova**, v. 36, n. 8, p. 1139-1145, 2013.

DA SILVA, A. C. Reaproveitamento da casca de coco verde. **Monografias Ambientais**, v. 13, n. 5, p. 4077-4086, 2014.

DA SILVA, H. B. & PIRES, J.L. Utilização de adsorvente natural da Amazônia como bioadsorvente para remoção de metais em soluções. **Revista Ponto de Partida**, v.3, n. 3, p.39-48, 2014.

DA SILVA, J. L. B. C et al. Biossorção de metais pesados: Uma revisão. **Revista Saúde & Ciência Online**, 3(3), 137-149, set-dez, 2014.

DA SILVA, K. M. D. et al. Caracterização físico-química da fibra de coco verde para a adsorção de metais pesados em efluente de indústria de tintas. **Engevista**, v. 15, n. 1, p. 43-50, 2013.

DA SILVA, R. P. **Remoção de metais pesados em efluentes sintéticos utilizando vermiculita como adsorvente**. 2010. 88 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Natal-RN, 2010.

DE AGUIAR, M. R. M. P. NOVAES, A. C. & GUARINO, A. W. S. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. **Química Nova**, v. 25, n. 6/B, p. 1145-1154, 2002.

DE CASTRO, A. P.; YAMASHITA, F & SILVA, P. C. M. S. Adição de polieletrólito ao processo de floculação no pós-tratamento de lixiviado por coagulação-floculação-sedimentação. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 17, n. 1, p. 25-32, 2012.

DE SOUZA, P. F. Estudo da remoção de óleos e graxas em efluentes de petróleo utilizando bagaço da cana. **Seminário Estudantil de Produção Acadêmica**, v. 11, n. 1, 2008.

DE OLIVEIRA, R; PISSETTI, F. L. & LUCHO, A. M.S. Eletrodos de FTO modificados por eletrodeposição direta de ouro; produção, caracterização e aplicação como sensor eletroquímico. **Química Nova**, v. 39, n. 2, p. 146-155, 2016.

DO CARMO FURTADO, C. F. & GADELHA, M. A. C. **Os impactos ambientais do consumo do coco verde na praia do futuro em fortaleza-ce**. [S.l.: s.n.], 2012.

DO NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Editora UFC. Imprensa Universitária, Fortaleza-CE, 2014.

DO VALE, A. T.; BARROSO, R. A. & QUIRINO, W. F. Caracterização da biomassa e do carvão vegetal do coco-da-baía (*Cocos nucifera* L.) para uso energético. **Biomassa & Energia**, v. 1, n. 4, p. 365-370, 2004.

DUARTE, L. D. C. et al. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas exemplos brasileiros. **Pesquisas em Geociências**. Porto Alegre, RS. Vol. 30, n. 2 p. 3-15, 2003.

FERREIRA, J. M. S; WARWICK, D. R. N.; SIQUEIRA, L. A. **A cultura do coqueiro no Brasil**. EMBRAPA-SPI, 1998.

FILHO, E. M.V, MARQUES, A. L., ZHANG, J. J. & CHIERICE, G. O. Surface complexation of copper (II) with alizarin red S adsorbed on a graphite electrode and its possible application in electroanalysis. **Electroanalysis**, 11. No.15, 1130-1136, 1999.

GIL, A. C. Como elaborar projetos de pesquisa. **São Paulo**: Atlas. v.5, n. 61, p. 16-17, 2002.

GUELF, L. R & SCHEER, A. P. **Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera**. 2007. 42 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia) - Universidade Federal do Paraná, UFPR, PRH-24, Curitiba-PR, 2007.

HAYASHI, A. M. **Remoção de cromo hexavalente através de processos de bioadsorção em algas marinhas**. 2001. 207 f. Tese (Doutorado) – Faculdade de Engenharia Química- Unicamp, Campinas-SP, 2001.

HONÓRIO, G. G. (2013). **Quantificação de cobre, cádmio, chumbo e zinco em mel por voltametria de pulso diferencial com eletrodo de diamante dopado com boro**. 2013.104 f. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2013.

ISHIZAKI, M. H. et al. Caracterização mecânica e morfológica de compósitos de polipropileno e fibras de coco verde: influência do teor de fibra e das condições de mistura. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 3, 2006.

JIMENEZ, R. S.; DAL BOSCO, S. M & CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita–influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 734-738, 2004.

KIAN, L. K., JAWAID, M., ARIFFIN, H., & ALOTHMAN, O. Y. Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from roselle fibers. **International journal of biological macromolecules**, 103, 931-940, 2017.

KNUST, M. S. & TOREM, L. M. **Remoção de metais pesados por processos de bioflotação e bioadsorção**. Relatório de Atividades do Projeto de Iniciação Científica, Rio de Janeiro, 2008.

LOESER, A. et al. **SÉRIE TECNOLOGIA AMBIENTAL: Xisto retornado e pó de casca do coco verde como sorventes alternativos para arsênio e óleos e graxas**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Série Tecnologia Ambiental, 2012.

MAGALHÃES, V. H. P., & NEVES, M. A. F. S. Utilização do pericarpo de coco-verde (*Cocos nucifera* L.- Arecaceae) para remoção de resíduos de íons cromo (VI) em soluções aquosas. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.3 , n . ½, 2011.

MONTEIRO, R. A. et al. **Avaliação do potencial de adsorção de U, Th, Pb, Zn e Ni pelas fibras de coco**. 2009. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN, São Paulo, 2009.

MORAES, D. S. L & JORDÃO, B. Q. Degradação de recursos hídricos e seus efeitos sobre a saúde humana. **Revista de Saúde Pública**, v. 36, p. 370-374, 2002.

OLIVEIRA, S. L. D. R. D. **Aproveitamento da casca do coco verde (*Cocos nucifera* L.) para produção de celulasas**. 2010. 81 f. Dissertação (Mestrado) - Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2010.

PINO, G. A. H. **Biossorção de metais pesados utilizando pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*)**. 2005. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Ciência, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.

PRÁ, D. et al. Toxicidade e genotoxicidade do sulfato de cobre em planárias de água doce e camundongos. **J Braz Soc Ecotoxicol**, v. 2, p. 171-176, 2006.

PRADO, P.F. **Remoção de óleos e graxas e arsênio de efluente industrial utilizando xisto retornado**. 2008. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PULIDO, M. V. **Utilização de biossorventes na adsorção de manganês em sistema aquoso**. 2016. 66 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Monografia). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Campo Mourão-Curitiba, 2016.

ROCHA, A. M. et al. Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas. In: **10º Congresso sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural-AGRENERGD2**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2015. Disponível em:
<http://scholar.googleusercontent.com/scholar?q=cache:ZNTXQXqRvAIJ:scholar.google.com/+APROVEITAMENTO+DE+FIBRA+DE+COCO+PARA+FINES+ENERG%C3%89TICOS:+REVIS%C3%83O+E+PERSPECTIVAS&hl=pt-BR&as_sdt=0,5> Acesso em: 26 ago.2017.

RODRIGUES, M. A., SILVA, P. P., & GUERRA, W. (2012). Cobre. **Química nova na escola**, Vol. 34, N° 3, p. 161-162. agosto, 2012.

RODRIGUES, S. C. G. **preparação e caracterização de argilas organofílicas, em escala de laboratório, visando seu uso em sistemas de separação emulsão óleo/água**. 94 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal de Campina Grande, 2009.

ROSA, M. F. et al. Processo agroindustrial: obtenção de pó de casca de coco verde. **Embrapa Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2001.

SALVADOR, G. **Estudo de adsorção de cobre (II) usando como adsorvente pó de casca de coco verde ativada com hidróxido de sódio**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Florianópolis, 2009.

SANTANA, I. A. **Avaliação química e funcional de polpa de coco verde e aplicação em gelado comestível**. 2012. 107 f. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia Mauá, São Caetano do Sul, SP, 2012.

SCAPIN, M. A. **Aplicação da difração e fluorescência de raios-X (WDXRF): ensaios em argilominerais**. 2003. 80 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2003.

SCHUMACHER, S. et al. Alizarin Red S as an electrochemical indicator for saccharide recognition. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 19, p. 6607-6611, 2011.

SCHNEIDER, E. L. **Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado**. 2008. 79 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.

SOUSA, F. W. **Adsorção de metais tóxicos em efluente aquoso usando pó da casca de coco verde tratado**. 2007. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil-Saneamento Ambiental). Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. Universidade Federal do Ceará, Ceará, 2007.

TOMCZAK, F. **Estudo sobre a estrutura e propriedades de fibras de coco e curauá do Brasil**. 2010. 135 f. Tese (Doutorado). Engenharia e Ciência dos materiais, Universidade Federal do Paraná-UFPR. Curitiba, PR, 2010.

VIEIRA, M. C. R. **Adsorção de metais pesados nas partículas em suspensão nas águas naturais: Influência das características físico-químicas da superfície**. 107 f. Dissertação (Mestrado Engenharia do Ambiente) Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 2000.