



JEISYANY MOREIRA RIBEIRO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE SISTEMAS HÍBRIDOS
COMPOSTOS POR FIBRAS DE COCO E NANOTUBOS DE
CARBONO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE Mn EM
EFLUENTES SINTÉTICOS**

São Luís
2023

JEISYANY MOREIRA RIBEIRO

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE SISTEMAS HÍBRIDOS
COMPOSTOS POR FIBRAS DE COCO E NANOTUBOS DE
CARBONO NO PROCESSO DE ADSORÇÃO DE Mn EM
EFLUENTES SINTÉTICOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Colegiado de Curso da Engenharia Química
do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da
Universidade Federal do Maranhão, como parte
dos requisitos para obtenção do diploma de
Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Henrique da Silva
Leite Coelho

São Luís
2023

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Diretoria Integrada de Bibliotecas/UFMA

Moreira Ribeiro, Jeisyany.

Avaliação da eficiência de sistemas híbridos compostos por fibras de coco e nanotubos de carbono no processo de adsorção de Mn em efluentes sintéticos / Jeisyany Moreira Ribeiro. - 2023.

50 f.

Orientador(a): Paulo Henrique Da Silva Leite Coelho.

Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

1. Adsorção. 2. Biomateriais. 3. Híbridos. 4. Metais pesados. I. Da Silva Leite Coelho, Paulo Henrique. II. Título.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. PAULO HENRIQUE DA SILVA LEITE COELHO
Orientador – COEQ/CCET/UFMA

Prof. Dr. JAIVER EFREN JAIMES FIGUEROA
DEEQ/UFMA

Prof. Dr. HARVEY ALEXANDER VILLA VÉLEZ
DEEQ/UFMA

14 de dezembro de 2023

Dedico este trabalho aos meus pais, Cleiton Ribeiro e Dionete Moreira, pelo incentivo e apoio incessante durante toda essa trajetória.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, pelo seu amor imensurável e infinita bondade. Por estar ao meu lado nos momentos mais difíceis, me guiando, dando força e perseverança.

Aos meus pais, Cleiton Ribeiro e Dionete Moreira, por todo amor, apoio e incentivo durante toda a minha trajetória acadêmica. Por me ensinar a lutar pelos meus objetivos e não desistir em meio as dificuldades. Sem vocês, nada disso seria possível.

À minha irmã, Ester Ribeiro, pelas risadas e pelo companheirismo, especialmente, durante às madrugadas de estudo.

Aos meus avós, Raimundo de Jesus, Dionea Mendes e Jacy Lisboa, que, mesmo longe, forneceram apoio e carinho.

À minha tia, Jacyane Sousa, por sempre me apoiar e estar disponível para ajudar com tudo que estivesse ao seu alcance.

À minha tia, Cleilde Louzeiro, e ao meu primo, Luís Guilherme França, pelo carinho, apoio e por vibrarem comigo durante cada conquista.

Aos meus amigos de graduação, Ana Beatriz Figueiredo, Antônio Victor Mendes e Luís Filipe Campos, que estiveram presentes nos momentos alegres e tristes. Vocês trouxeram leveza para os dias turbulentos e foram essenciais para a minha chegada até aqui. Serei eternamente grata.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Henrique Coelho, pela paciência, auxílio e esclarecimentos durante a execução deste trabalho.

A todos os meus professores desta Universidade pelos conhecimentos transmitidos que foram fundamentais para o meu crescimento profissional e pessoal.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Maranhão, FAPEMA, pela concessão da bolsa pelo Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC-UFMA).

RIBEIRO, Jeisyany Moreira. **Avaliação da eficiência de sistemas híbridos compostos por fibras de coco e nanotubos de carbono no processo de adsorção de Mn em efluentes sintéticos**. 2023. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Química do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

RESUMO

O descarte inadequado e a ausência de tratamento de efluentes, industriais ou domésticos, geram riscos à saúde humana devido à presença de substâncias tóxicas como os metais pesados. A adsorção é um método que se destaca na remoção dessas substâncias, graças ao custo e eficácia oferecidos, que quando combinado a partículas promissoras, como as fibras de coco e nanotubos de carbono (NTC), apresenta um potencial positivo na absorção de metais. No entanto, a associação entre esses elementos para compor um híbrido, bem como a efetividade no processo de remoção, não possui abordagens na literatura. Dessa forma, o presente estudo avaliou a eficiência do sistema híbrido NTC/fibras de coco no processo de adsorção de manganês, analisando os efeitos de variáveis como concentração de adsorvente e tempo de contato. Os resultados individuais demonstraram que, tanto as fibras quanto o NTC possuem desempenhos satisfatórios, merecendo destaque a fibra, pois para uma concentração de 30 mg, obteve-se quase 100% de remoção. A partir disso, tornou-se viável a análise do sistema híbrido NTC/fibra reduzindo a concentração de pontos que atingiram altos níveis de remoção, a fim de buscar um sinergismo entre as cargas durante o processo. Através dos experimentos, observou-se que, mesmo em baixas concentrações, a utilização do híbrido apresentou sinergismo para o processo de adsorção, produzindo resultados promissores para o tratamento de efluentes.

Palavras-chave: Biomateriais. Adsorção. Metais pesados. Híbridos.

RIBEIRO, J. M. Evaluation of the efficiency of hybrid systems composed of coconut fibers and carbon nanotubes in the Mn adsorption process in synthetic effluents. 2023. 50 f. Graduate Work (Graduate in Chemical Engineering) – Curso de Engenharia do Centro de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2023.

ABSTRACT

Inadequate disposal and lack of treatment of industrial or domestic effluents create risks to human health due to the presence of toxic substances such as heavy metals. Adsorption is a method that stands out in removing these substances, thanks to the cost and effectiveness offered, which when combined with promising particles, such as coconut fibers and carbon nanotubes (CNT), presents a positive potential in the absorption of metals. However, the association between these elements to compose a hybrid, as well as the effectiveness in the removal process, has no approaches in the literature. Therefore, the present study evaluated the efficiency of the NTC/coconut fiber hybrid system in the manganese adsorption process, analyzing the effects of variables such as adsorbent concentration and contact time. The individual results demonstrated that both the fibers and the CNT have satisfactory performances, with the fiber being worth highlighting, as for a concentration of 30 mg, almost 100% removal was obtained. From this, it became viable to analyze the NTC/fiber hybrid system by reducing the concentration of points that reached high levels of removal, to seek synergism between the loads during the process. Through experiments, it was observed that, even at low concentrations, the use of the hybrid showed synergism for the adsorption process, producing promising results for the treatment of effluents.

Keywords: Biomaterials. Adsorption. Heavy metals. Hybrids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Processo de adsorção.....	07
Figura 2 – Coco e suas partes constituintes.....	09
Figura 3 – Estrutura do NTC em parede única (a) e em múltiplas camadas (b)	10
Figura 4 – Curva de calibração das soluções de manganês.....	14
Figura 5 – Gráfico de Pareto: análise estatística para as fibras de coco	18
Figura 6 – Superfície de resposta da concentração de fibras e tempo de contato em relação a remoção de Mn	19
Figura 7 – Gráfico de Pareto: análise estatística para o NTC.....	20
Figura 8 – Superfície de resposta da concentração de NTC e tempo de contato em relação a remoção de Mn	21
Figura 9 – Porcentagem de remoção do Mn utilizando-se fibra de coco	22
Figura 10 – Porcentagem de remoção do Mn utilizando-se NTC	23
Figura 11 – Remoção do Mn utilizando o sistema híbrido para as amostras de 1 a 4, com predominância de fibra	25
Figura 12 – Remoção do Mn utilizando o sistema híbrido para as amostras de 5 a 8, com predominância de NTC.....	26
Figura 13 – Porcentagem de remoção do Mn através da concentração total das cargas	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades do NTCPM TNM2.....	12
Tabela 2 – Volume necessário para a preparação das amostras de manganês	13
Tabela 3 – Leitura da Absorbância das soluções de Mn para diferentes concentrações	14
Tabela 4 – Variáveis e níveis utilizados nos planejamentos fatoriais 2^2 para a fibra e o NTC	15
Tabela 5 – Concentrações dos materiais adsorventes para a formação dos sistemas híbridos	16
Tabela 6 – Remoção dos íons de Mn (%) para os sistemas híbridos	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APDA	Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem das Águas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry

SUMÁRIO

	FOLHA DE APROVAÇÃO.....	ii
	DEDICATÓRIA.....	iv
	AGRADECIMENTOS.....	v
	RESUMO.....	vi
	ABSTRACT.....	vii
	LISTA DE FIGURAS.....	viii
	LISTA DE TABELAS.....	ix
	LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	x
	SUMÁRIO.....	xi
1	INTRODUÇÃO.....	01
2	OBJETIVOS.....	03
2.1	Objetivos gerais.....	03
2.2	Objetivos específicos.....	03
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	04
3.1	Efluentes.....	04
3.2	Metais pesados.....	04
3.2.1	Manganês.....	05
3.3	Métodos de tratamento para a remoção de metais pesados.....	06
3.3.1	Adsorção.....	06
3.4	Materiais adsorventes.....	08
3.4.1	Fibra de coco.....	08
3.4.2	Nanotubos de carbono (NTC).....	09
3.4.3	Híbridos.....	10
3.5	Quantificação do manganês.....	11
4	METODOLOGIA.....	12
4.1	Matéria-prima.....	12
4.1.1	Fibras de coco.....	12
4.1.2	Nanotubos de carbono.....	12
4.2	Extração das fibras de coco.....	12
4.3	Preparação do meio sintético.....	13
4.4	Curva de calibração no espectrofotômetro.....	13

4.5	Planejamento dos experimentos.....	15
4.6	Experimentos de adsorção.....	15
4.7	Experimentos de adsorção com híbridos.....	16
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	17
5.1	Análise estatística.....	17
5.1.1	Fibras.....	17
5.1.2	NTC.....	19
5.2	Avaliação do processo de adsorção.....	21
5.2.1	Fibras.....	22
5.2.2	NTC.....	23
5.2.3	Híbridos.....	24
6	CONCLUSÃO.....	29
	REFERÊNCIAS.....	30

1 INTRODUÇÃO

O atual cenário global é marcado pelo crescimento tecnológico, o qual se relaciona intimamente ao processo de industrialização. Nesse contexto, surge uma problemática relacionada à degradação ambiental, visto que, além do crescimento populacional dos grandes centros urbanos, os processos industriais têm contribuído de modo exacerbado com o aumento dos níveis de poluição, devido ao descarte inadequado de efluentes que contêm substâncias tóxicas como os metais pesados (Silva et al., 2021).

Os metais pesados podem ser provenientes de resíduos industriais ou domésticos e os mais comuns: chumbo, cobre, ferro, manganês, níquel, potássio e tungstênio. Mesmo em baixas concentrações, esses elementos tóxicos podem induzir doenças no desenvolvimento humano e no sistema mental, e o acúmulo desses contaminantes no ambiente pode gerar um efeito cascata em toda a cadeia alimentar local (Ramírez et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Os métodos convencionais mais empregados na remoção de metais pesados são precipitação, redução, flotação, filtração e troca iônica. Porém, a maioria destes métodos geram custos elevados, tornando-se menos atrativo para pequenas indústrias e, consequentemente, induzindo a busca por métodos alternativos. Diante disso, a técnica de adsorção se destaca como um processo de separação, caracterizado pela presença de um material adsorvente e um adsorvato, o qual se refere a espécie química retida nos poros da superfície do adsorvente (McCabe et al., 2001). Ademais, estudos recentes revelam a aplicabilidade dessa técnica associada ao uso de subprodutos da agricultura e da pesca como adsorventes, como por exemplo, o bagaço da cana de açúcar (Kulkarni et al., 2022), a casca de caranguejo (Jeon, 2019) e a fibra de coco (Cabral et al., 2018).

A fibra de coco é um material fibroso da casca externa do coco (*Cocos nucifera L.*), que em sua estrutura apresenta composições de 45% de lignina e 43% de celulose (Bharath et al., 2016; Tavares et al., 2020). Tais componentes contêm grupos hidroxilas e ácidos fracos que favorecem as ligações químicas com metais, destacando-se também o aspecto poroso, o qual possibilita a adsorção dos metais em diferentes partes do material.

O uso da fibra de coco como adsorvente possibilita um retorno ambiental e econômico satisfatório, uma vez que esse material se encontra abundantemente na natureza. Dados da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2009), afirmam que o Brasil possui cerca de 280 mil hectares cultivados com coqueiro, os quais estão distribuídos em, praticamente, todo o território nacional, destacando-se a faixa litorânea do Nordeste e parte da região Norte. No entanto, o consumo da água de coco gera uma grande produção de resíduos,

já que 80% a 85% do peso bruto do coco verde é considerado lixo. Portanto, atribuir uso ao material se torna favorável tanto na remoção de metais, como na diminuição do lixo residual.

Estudos demonstraram a eficiência dos nanomateriais como adsorventes catalíticos, sendo um método alternativo que apresenta capacidade de remover os poluentes químicos e biológicos de forma eficiente. Nesse processo, os nanomateriais à base de carbono se destacam devido à sua vantagem única de alta área superficial, capacidade de sorção e seletividade (Bethi et al., 2016).

Os nanotubos de carbono (NTC) são nanomateriais formados de arranjos hexagonais que originam pequenos cilindros com notáveis propriedades elétricas, mecânicas e térmicas (Herbst et al., 2004). Esse material tem se destacado como adsorvente para a remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em meio aquoso devido à sua estrutura oca, os seus diversos sítios ativos internos e externos e alta afinidade com os poluentes a serem removidos (Sajid et al., 2022).

A eficiência da técnica de adsorção empregando bioadsorventes e o fato que os estados nordestinos se destacam quanto as áreas cultivadas com coqueiros (cerca de 75% da produção regional, segundo dados do IBGE, em 2021), a fibra de coco chama a atenção quanto ao seu emprego para este fim. Para maximizar a aplicação das fibras, o estudo de um sistema híbrido que atinja um sinergismo na propriedade adsorptiva da mistura, apresenta alto potencial. Desse modo, o uso de nanotubos de carbono se torna uma alternativa interessante neste estudo, tendo em vista que a literatura revela a aplicabilidade deste material para adsorção de metais como o cobre (Bayazit; İnci, 2014). Por fim, a possibilidade da interação físico-química entre os materiais, estimula a discussão pela busca no melhoramento do processo de tratamento de efluentes.

O desenvolvimento desse torna-se relevante diante deste cenário, principalmente no estado do Maranhão, pois visa favorecer o conhecimento nesta área específica. Ressalta-se que não há estudos que avaliem a eficiência do sistema híbrido formado por nanotubos de carbono e fibras de coco para o tratamento de efluentes, portanto, trata-se de uma proposta inovadora com possibilidade de aplicação no âmbito industrial.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a eficiência de um sistema híbrido, formado por fibra de coco e nanotubos de carbono (NTC), como material adsorvente a ser aplicado no processo de adsorção em efluente sintético contendo o metal manganês.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar os efeitos de variáveis como, concentração das fibras de coco, concentração de NTC e tempo de contato, na adsorção de manganês;
- Avaliar a significância estatística nos efeitos das variáveis, bem como a otimização dos níveis empregados no planejamento;
- A partir da definição dos níveis ótimos, avaliar o sinergismo entre os adsorventes no processo de remoção de metal, variando a concentração das cargas durante a formação do sistema híbrido.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 EFLUENTES

Efluentes são resíduos gerados através de atividades humanas e industriais, os quais são lançados no ambiente na forma de líquidos ou gases, ocasionando alterações no solo e na água. Os números relatados em pesquisas precursoras no Brasil revelam que mais de 90% dos esgotos domésticos e cerca de 70% dos efluentes industriais são lançados em corpos d'água sem qualquer tipo de tratamento (Rocha; Rosa; Cardoso, 2004). Esses resíduos apresentam características biológica, física e química diferentes, portanto, torna-se necessário caracterizar, quantificar e tratar corretamente de acordo com a sua classificação e concentração (Veras, 2020).

O desenvolvimento industrial, bem como o crescimento populacional, elevou a quantidade de efluentes produzidos, os quais têm se tornando cada vez mais presentes no meio ambiente e apresentam certos riscos à saúde humana. Dessa forma, tem-se o aumento da contaminação por metais pesados em corpos d'água (Gomes; Miguel, 2021).

3.2 METAIS PESADOS

Metal pesado é um conceito empregado a fim de designar uma substância tóxica. Os elementos correspondentes a esse grupo apresentam densidade elevada, superior a 4 g/cm^3 , massa atômica acima de 20 e elevada toxicidade mesmo em baixas concentrações. Alguns exemplos de metais pesados são: chumbo, ferro, cobre, manganês, níquel, cobalto etc. (Duruibe et al., 2007).

Os metais pesados apresentam dois vieses: são essenciais para a manutenção das atividades biológicas (como a geração e o funcionamento adequado de hormônios, enzimas, células e metabolismo), mas podem ser tóxicos e provocar efeitos prejudiciais à saúde humana, embora ingeridos em baixas concentrações (Naveed et al., 2023). Além disso, a toxicidade pode ser agravada devido à capacidade de bioacumulação nos organismos, ainda que não tenha ocorrido contato entre o indivíduo e o metal (Gonçalves; Moschem, 2020).

Existem duas fontes que favorecem a contaminação por metais pesados, sendo a natural e a antropogênica. Determinadas rochas como o xisto negro e a serpentina são constituídas por metais pesados, causando danos aos solos. As fontes antropogênicas englobam resíduos agrícolas, mineração, resíduos industriais, esgotos, entre outros (He et al., 2015).

A presença dos metais pesados no solo reduz a fertilidade, modifica as propriedades físico-químicas e afeta a cadeia alimentar. Os metais pesados tóxicos são absorvidos pelas plantas aquáticas através das suas folhas. No entanto, é válido destacar que, uma baixa ou alta absorção de determinados elementos pode causar diversos efeitos, favoráveis ou não. A baixa absorção do zinco, ferro e manganês nas plantas, por exemplo, impacta na atividade das células nas plantas, gerando efeitos significativos no rendimento. Enquanto a absorção em excesso de cádmio produz efeitos oxidativos e afeta a atividade de transferência de elétrons, interferindo nos mecanismos do DNA da planta. Por esse motivo, o metal pesado é considerado uma bomba-relógio química, tendo em vista que, ao exceder os limites aceitos no solo e na água, gera danos ao meio ambiente (Naveed et al., 2023).

3.2.1 Manganês

O manganês (Mn) é um metal de transição, posicionado no grupo 7 da classificação periódica dos elementos, com número atômico igual a 25. Esse metal foi descoberto em 1774, inicialmente por Carl Wilhelm Scheele, o qual descobriu o cloro ao reagir MnO_2 com ácido sulfúrico (H_2SO_4) e cloreto de sódio (NaCl), e isolado pelo sueco Johan Gottlieb Gahn. O Mn obteve valor comercial somente ao final do século XIX, sendo usado em ligas metálicas e na indústria de aço (Boulanger, 2018).

É um metal cinza escuro, duro e quebradiço, o qual é bastante reativo. Pode ser considerado um metal pirofórico, uma vez que, na forma de pó, oxida-se vagarosamente com o oxigênio atmosférico, estando na forma de pó. Em sua forma maciça, reage com o oxigênio somente sob aquecimento. Resumidamente, decompõe-se lentamente a água à temperatura ambiente e rapidamente sob aquecimento. Dissolve-se facilmente em soluções diluídas de ácidos, produzindo íons Mn^{2+} . Reage fortemente com flúor (MnF_2 e MnF_3) e cloro (MnCl_2) e, durante aquecimento, reage com enxofre, fósforo, carbono, bromo, iodo, silício, boro, selênio, telúrio e nitrogênio. Quimicamente, o Mn se destaca por apresentar 11 números de oxidação, de -3 até +7, sendo o +2 mais estável, referente ao íon Mn^{2+} (Rocha; Afonso, 2012).

O Mn é considerado um elemento essencial à saúde humana, em que, para uma alimentação adequada, deve-se ingerir cerca de 3,5-7,0 mg/dia. Em se tratando da água consumida, o decreto-lei nº 69/2023 estabelece que a água destinada para o consumo humano deve respeitar o valor paramétrico de 50 $\mu\text{g/L}$ para o manganês, de modo a proteger a sociedade de possíveis danos resultantes da contaminação do líquido (APDA, 2013). Além disso, a resolução do CONAMA nº 430/2011 dispõe que o descarte de efluentes de qualquer fonte

poluidora, contendo o manganês, deve obedecer ao padrão de valor máximo de 1,0 mg/L para esse metal.

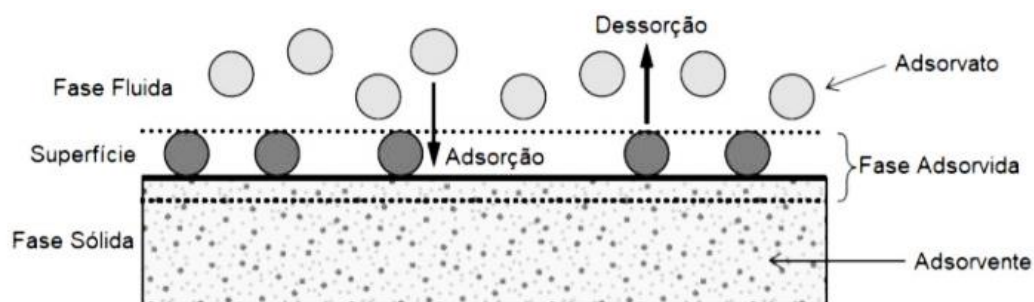
3.3 MÉTODOS DE TRATAMENTO PARA A REMOÇÃO DE METAIS PESADOS

Existem diversas técnicas de tratamento empregadas na remoção de metais pesados, tais como, precipitação química, adsorção, troca iônica, filtração por membrana, oxidação, extração e eletroquímica. Para a escolha da técnica, deve-se considerar dois fatores importantes: a economia e a concentração de metais pesados (Nascimento, 2021). Ademais, os métodos podem apresentar desvantagens, como a baixa seletividade da precipitação química, o consumo adicional de energia da eletroquímica e o alto custo da troca iônica e da filtração por membrana, restringindo suas aplicações em engenharia. Assim, a adsorção tornou-se uma das melhores opções para remoção de metais pesados devido à sua ampla aplicabilidade, baixo custo e respeito ao meio ambiente (Di et al., 2023).

3.3.1 Adsorção

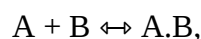
A adsorção é considerada um dos métodos mais eficazes e econômicos para o tratamento de águas contaminadas por metais pesados. O processo apresenta simplicidade no projeto e flexibilidade operacional, possibilita a recuperação dos adsorventes utilizados e, em diversos casos, gera um efluente tratado com alta qualidade (Fu; Wang, 2011). Esse processo ocorre quando os componentes de uma fase fluida ficam retidos na superfície de sólidos, de modo que este material possui elevada área superficial. A fase fluida, a qual pode constituir partículas líquidas ou gasosas, recebe o nome de adsorvato. Enquanto a fase sólida, refere-se ao adsorvente (Cardoso, 2017). De modo geral, a adsorção concentra uma espécie química em uma região central que dissocia as duas fases, fluida e sólida, conforme representado na Figura 1.

Figura 1 – Processo de adsorção.



Fonte: Gomes; Miguel (2021).

De acordo com Letterman (1999), o processo de adsorção pode ser descrito através da seguinte reação:



onde A é o adsorvato, B é o adsorvente e A.B é o composto adsorvido.

As forças químicas atuantes na fase adsorvida são: Ligação de hidrogênio, Interação Dipolo-Dipolo e Forças de Van der Waals (Cardoso, 2017).

Vários fatores podem influenciar no processo de adsorção, os quais estão relacionados ao comportamento, desempenho e parâmetros operacionais. Em se tratando das condições do processo, pode-se citar: área superficial, pH, velocidade de agitação e tempo de agitação. Quanto ao desempenho, tem-se a influência das propriedades físicas e químicas do adsorvato e adsorvente, as quais podem ser: grupos funcionais presentes na molécula, granulometria da partícula, composição e estrutura. Em geral, a taxa de adsorção de metais aumenta com o aumento dos aspectos citados acima (Bisht; Agarwal; Singh, 2016). Considerando que a adsorção é um fenômeno de superfície, a capacidade máxima desse processo é proporcional à área superficial. Ademais, em partículas com granulometria elevada, a superfície interna não favorece a adsorção, logo, há uma menor resistência à difusão (Sekar; Sakthi; Rengaraj, 2004).

A escolha do adsorvente adequado para uso também interfere na remoção dos metais. Dentre os mais utilizados, pode-se citar: o carvão ativado, zeólitas, sílica gel e alumina ativada, em razão da área superficial. Embora o carvão ativado se destaque pela elevada área superficial e elevada porosidade, possui custo elevado, de modo a incentivar a busca por adsorventes de baixo custo, como: materiais biológicos e subprodutos agrícolas (Rosenberg, 2015).

3.4 MATERIAIS ADSORVENTES

A utilização de materiais adsorventes na técnica da adsorção é ampla e é algo tem sido explorado pela comunidade científica nas últimas décadas. Yabe e Oliveira (2003) avaliou a relação adsorvente/adsorvato, assim como o tempo de contato, em função da concentração de adsorventes sólidos (areia, sílica, carvão e alumina) a fim de obter a remoção máxima em um efluente industrial. A alumina revelou melhor desempenho na remoção dos metais a uma concentração de 4 g/L no tempo de 5 min. Ademais, tem sido utilizado os nanotubos de carbono, um material considerado relativamente novo, para a remoção de metais como cobre (Li et al, 2010), cromo (Hu et al., 2009), chumbo (Kabbashi et al., 2009) e níquel (Kandah; Meunier, 2007) em efluentes.

A obtenção de alguns materiais adsorventes requer custo elevado, induzindo-se a busca por materiais de baixo custo, fácil acesso e alta eficiência na remoção de metais pesados. Esses materiais recebem o nome de biossorventes. A seleção de um biossorvente é feita a partir da presença de grupos funcionais que favorecem a ligação com as substâncias poluentes. Dentre os principais grupos funcionais, tem-se: carboxila, sulfato, fosfato, hidroxila e amina. Ademais, fatores como pH, temperatura e tamanho da partícula, podem interferir no processo (Reis et al., 2022).

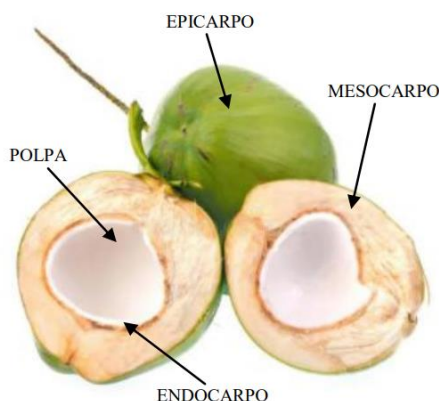
Segundo Apiratikul e Pavasant (2008), os biossorventes se originam de três fontes: biomassa não viva (casca de coco, lignina, camarão, krill, lula, casca de caranguejo etc.), biomassa de algas e biomassa microbiana (bactérias, fungos e leveduras).

Os biossorventes podem ser categorizados como biomassa ativa ou inativa. Estudos revelaram que a biomassa inativa pode ser mais eficiente que a ativa, pois não há interação com microrganismos. Por outro lado, o emprego de biossorventes inativos pode exigir imobilização do material a fim de otimizar o contato com o meio, o que favorece a resistência mecânica, ou até mesmo, trituração do biossorvente, de modo a reduzir o tamanho da partícula, aumentando o contato da área superficial com o metal a ser removido (Reis et al., 2022).

3.4.1 Fibra de coco

A fibra de coco é um material extraído do fruto do coqueiro (*Cocos nucifera L.*), o qual pertence à família Arecaceae (*Palmae*). Esse fruto, conhecido como coco verde, tem como principais estruturas: epicarpo, mesocarpo, endocarpo e polpa. A Figura 2 apresenta o fruto e suas partes constituintes.

Figura 2 – Coco e suas partes constituintes.



Fonte: Nascimento (2021).

A polpa, também chamada de albúmen ou endosperma sólido, é a parte interna do fruto, branca, podendo ser consistente ou gelatinosa, a depender da maturação do fruto. O albumén líquido é a água do coco (Santana, 2012). O endocarpo é a parte que envolve a semente, apresenta aspecto lenhoso e rígido. O epicarpo é a camada externa correspondente a casca, a qual possui aspecto liso e envolve o mesocarpo. Este, por sua vez, é fibroso e espesso, sendo a parte em que se obtém a fibra de coco (Nascimento, 2018; Nascimento, 2021).

Dentre as características apresentadas pela fibra de coco, tem-se a resistência a umidade e elevadas variações climáticas, além da sua boa elasticidade, diferenciando-se de outros vegetais. Ademais, a fibra é lignocelulósica (constituída por lignina, celulose e hemicelulose), destacando-se propriedades como baixa densidade, maleabilidade e fácil adaptação a alterações em caso de agentes químicos (Castilhos, 2011).

Em sua composição, a fibra de coco possui constituintes como a celulose, lignina, hemicelulose, pectina e minerais. O componente mais importante, que confere resistência e estabilidade ao material, é a celulose. A lignina promove a ligação entre as fibras celulósicas e é o constituinte responsável pela resistência às tensões no tecido que relaciona o coco e as fibras, evitando interferências físicas e químicas aos carboidratos presentes. A hemicelulose, por sua vez, atua como ligante entre a celulose e a lignina. A pectina atua como aglutinante, enquanto os minerais formam a cinza ao ocorrer a queima das fibras (Rocha et al., 2015).

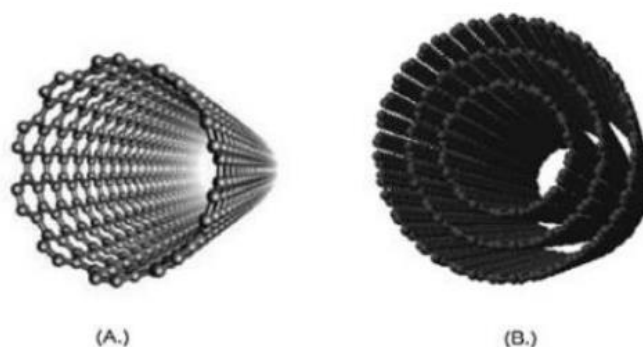
3.4.2 Nanotubos de carbono (NTC)

Os nanotubos de carbono (NTC) foram descobertos em 1991 por Iijima, mediante a pirólise do grafite em plasma perante uma atmosfera controlada por hélio (Iijima, 1991). Os

NTC são moléculas, as quais formam uma longa estrutura cilíndrica oca, compostas de átomos de carbono em arranjos hexagonais periódicos, garantindo excelentes propriedades físicas e químicas (Monsores; Val, 2017).

Do ponto de vista estrutural, os nanotubos são classificados em dois tipos conforme o número de camadas: os nanotubos de parede única (NTCPS), que são formados por uma única camada de grafite com 1,4 nm de diâmetro; os nanotubos de parede múltiplas (NTCPM), que é composto por um conjunto de camadas cilíndricas de grafite concêntricas agrupadas pela força de Van der Waals com distância de 0,34-0,36 nm entre eles (Teofilo, 2017; Silva, 2022).

Figura 3 – Estrutura do NTC em parede única (a) e em múltiplas camadas (b).



Fonte: Silva (2022).

As propriedades químicas e físicas apresentadas pelos NTC possibilitam diversas aplicações em diversas áreas que variam desde a filtração de água, aplicações biológicas, eletrodos de baterias e adesivos condutivos. Como propriedades, pode-se citar: a alta área superficial específica, baixa resistência elétrica, baixa densidade, transporte elétrico, alta resistência química e mecânica, entre outras (Teofilo, 2017; Silva, 2022). A característica da área de contato superficial alta, tem levado os nanomateriais a base de carbono a ocupar uma posição de destaque como adsorventes com potencial elevado na remoção de íons metálicos em soluções aquosas, visto que esse fator aumenta a capacidade de adsorção e seleção de componentes (Chiavelli et al., 2019).

3.4.3 Híbridos

Segundo a IUPAC, *International Union of Pure Applied Chemistry*, um material híbrido é resultado de uma mistura íntima entre componentes orgânicos, inorgânicos ou

orgânicos-inorgânicos, os quais interagem em escalas inferiores a 1 μm (McNaught, 2006). Os híbridos possibilitam a combinação de propriedades que não são encontradas em materiais convencionais. Algumas características desejadas não são encontradas em um único constituinte, de modo que a possibilidade de combinação dos componentes pode resultar na formação de materiais que apresentam propriedades complementares, não fornecidas por uma única substância. Desse modo, os híbridos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas (Jose; Prado, 2005).

A produção de um adsorvente híbrido combinando o biossorvente com outro adsorvente pode ser vantajosa se o tratamento não incluir produtos químicos perigosos ou caros e puder aumentar a capacidade de adsorção com efeitos sinérgicos (Gunan-yucel; Aksu, 2019). Alguns autores buscaram o sinergismo entre as técnicas de adsorção e fotocatalise, empregando um compósito de lama vermelha (RM-CN), o qual gerou um efeito significativo na eliminação de poluentes orgânicos de águas residuais (Shi et al., 2020). Outro estudo desenvolveu um híbrido, associando o biocarvão e nanotubos de carbono, com o intuito de proporcionar efeitos sinérgicos ou ainda o surgimento de novas propriedades (Sabino, 2019).

3.5 QUANTIFICAÇÃO DO MANGANÊS

As técnicas empregadas na quantificação de metais em amostras são diversas. Como métodos clássicos, tem-se a gravimetria e a voltametria, as quais dependem de tempo e recursos. Diante dessa realidade, a espectrometria de absorção atômica tem sido empregada em estudos por ser um método com grande sensibilidade, poucos interferentes e rápido para a determinar quantitativamente metais, como o manganês, em água (Monteiro et al., 2020; Silva, 2012).

Segundo Welz e Sperling (1999, p. 1), “A espectrometria de absorção atômica (AAS) é um procedimento espectroanalítico para detecção qualitativa e determinação quantitativa de elementos empregando a absorção de radiação óptica por átomos livres no estado gasoso”. Essa técnica possibilita a detecção de mais de 60 elementos (Mustra, 2009). O método é baseado em medir a quantidade de radiação adsorvida, de modo que a luz atravessará os átomos existentes no caminho, sendo, portanto, adsorvida. A quantidade de luz (ou radiação) absorvida, possibilita a determinação quantitativa do analito (elemento) presente (Beaty; Kerber, 1993).

4 METODOLOGIA

4.1 MATÉRIA-PRIMA

4.1.1 Fibras de coco

As fibras de coco foram extraídas de frutos coletados em mercados localizados no Anel Viário, na região de São Luís - MA.

4.1.2 Nanotubos de carbono

O NTC utilizado foi o Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM) TNM2 da Chengdu Organic Chemicals Co. Ltd, Chinese Academy of Sciences, produzido através do processo de deposição química a vapor. A Tabela 1 apresenta as especificações desse material.

Tabela 1 – Propriedades do NTCPM TNM2.

Propriedades	Unidades	Valores
Grau de pureza	%	>95
Diâmetro externo	Nm	8 - 15
Diâmetro interno	Nm	3 - 5
Comprimento	μm	≈ 50
Área Superficial	m^2/g	>233
Densidade	g/cm^3	$\approx 2,1$
Condutividade Elétrica	S/cm	100

Fonte: Silva (2020).

4.2 EXTRAÇÃO DAS FIBRAS DE COCO

Após a coleta dos frutos de cocos, realizou-se a limpeza do material a fim de retirar as impurezas contidas. Em seguida, o coco foi cortado para remover a casca externa e extrair as fibras localizadas no mesocarpo, parte fibrosa e espessa do fruto. A extração foi realizada pelo processo de maceração e desfibramento mecânico, no qual o primeiro foi realizado nas fibras de coco verde, enquanto, o desfibramento ocorreu nas fibras secas. Estas fibras foram direcionadas a uma estufa de secagem e esterilização, da marca Tecnal – Modelo 393/1, a 60

°C por aproximadamente 9 horas até atingir o equilíbrio, ou seja, massa constante pela perda de umidade. Finalizando-se a secagem, as fibras secas foram levadas para a moagem, efetuada em um triturador doméstico, a fim de se obter a amostra em forma de partículas finas.

4.3 PREPARAÇÃO DO MEIO SINTÉTICO

Para a elaboração do efluente sintético de Mn foi adotado o método colorimétrico do persulfato, seguindo-se a norma NBR13739 (Determinação de Manganês Total - Método Colorimétrico do Persulfato - ABNT). O método empregado por esta norma é adequado para águas naturais, mineral, de mesa, entre outros. Destaca-se que a escala de padrões empregada é limitada a concentração de 1,0 mg/L de manganês, no entanto, para este estudo, extrapolou-se esse valor de concentração a 2,0 mg/L garantindo uma quantidade maior de pontos na elaboração da curva de calibração.

4.4 CURVA DE CALIBRAÇÃO NO ESPECTROFOTÔMETRO

Para a obtenção da curva de calibração, preparou-se 8 amostras de soluções de manganês com valores de concentração conforme a Tabela 2 abaixo. Para cada concentração, tem-se o volume da solução-padrão de manganês que foi transferido para um erlenmeyer de 250 mL para elevar a 100 mL com água destilada e deionizada.

Diante disso, foram realizadas as leituras de absorbância (Abs) em triplicata através do Espectrofotômetro Homis 1700-PC com comprimento de onda 525 nm. A Tabela 3 abaixo apresenta os dados de absorbância obtidos, bem como as médias aritméticas calculadas, as quais foram necessárias para a construção da curva de calibração observada na Figura 4.

Tabela 2 – Volume necessário para a preparação das amostras de manganês.

Concentração (mg/L)	Volume da solução-padrão (mL)
0,05	1,0
0,1	2,0
0,2	4,0
0,3	6,0
0,4	8,0
0,5	10,0

1,0	20,0
2,0	40,0

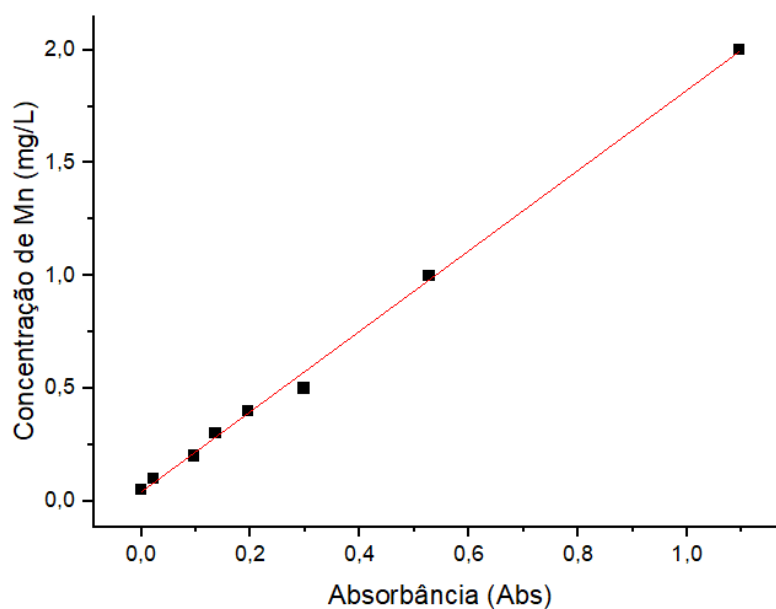
Fonte: Própria autora (2023).

Tabela 3 – Leitura da Absorbância das soluções de Mn para diferentes concentrações.

Concentração (mg/L)	1° Leitura	2° Leitura	3° Leitura	Média	Desvio Padrão
0,05	0,001	0,000	0,000	0,000	0,001
0,1	0,023	0,020	0,022	0,022	0,002
0,2	0,101	0,100	0,090	0,097	0,006
0,3	0,145	0,124	0,138	0,136	0,011
0,4	0,195	0,194	0,197	0,195	0,002
0,5	0,297	0,301	0,296	0,298	0,003
1,0	0,530	0,525	0,526	0,527	0,003
2,0	1,085	1,098	1,106	1,096	0,011

Fonte: Própria autora (2023).

Figura 4 – Curva de calibração das soluções de manganês.



Fonte: Própria autora (2023).

A Equação 1 representa a regressão linear, descrevendo o modelo da curva que foi empregada na determinação da concentração de íons Mn (C) no efluente sintético, após os

experimentos de adsorção. O valor do coeficiente de correlação, R^2 , igual a 0,995, garante a confiabilidade nos resultados.

$$C = 1,746 \times Abs + 0,036 \quad (1)$$

4.5 PLANEJAMENTO DOS EXPERIMENTOS

O planejamento experimental foi realizado por análise fatorial 2^2 , através do software *Statistica*, utilizando-se como variáveis independentes o tempo de contato (min) e a concentração de adsorvente (mg). O objetivo do planejamento foi nortear as concentrações e os parâmetros de equilíbrio dos adsorventes individuais, visando posteriormente definir ações experimentais mais assertivas na confecção dos sistemas híbridos. A Tabela 4 apresenta os níveis utilizados para cada variável citada, avaliando-se as fibras de coco e o NTC individualmente para a determinação dos parâmetros experimentais.

Tabela 4 – Variáveis e níveis utilizados nos planejamentos fatoriais 2^2 para a fibra e o NTC.

Variável	Nível (-1)	Nível (+1)
Tempo de contato (min)	30	90
Concentração de adsorvente (mg)	10	90

Fonte: Própria autora (2023).

4.6 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO

Para o desenvolvimento e análise do processo de adsorção, em cada amostra, adicionou-se a quantidade de adsorvente a 100 mL da solução contendo 1,0 mg/L de íon metálico. Após atingir o tempo de contato determinado, as soluções foram filtradas. Em seguida, a concentração do metal nas soluções aquosas foi quantificada, em triplicata, por meio de um espectrofotômetro e a porcentagem de remoção foi calculada usando a Equação (2):

$$Metal\ removido\ \% = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

onde, C_0 e C_f são as concentrações iniciais e finais de Mn em mg/L.

Ressalta-se que antes de iniciar os ensaios de adsorção, as soluções contendo NTC passaram pelo processo de pré-dispersão em um Desruptor de Células Ultra-sônico UNIQUE –

DES500, durante 10 minutos com 90W de potência, a fim de desentrelaçar os tubos e aumentar a superfície de contato com o metal.

4.7 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO COM HÍBRIDOS

Pela análise do planejamento fatorial, foram determinados os pontos ótimos para a utilização na metodologia experimental dos sistemas híbridos. Os níveis ótimos determinados para as variáveis tempo de contato e concentração de adsorvente foram, respectivamente, 30 minutos e 90 mg.

A partir dos níveis ótimos de cada variável, preparou-se uma mistura física dos dois adsorventes para operar em uma única etapa. O intuito desta etapa consiste em analisar o sinergismo entre as cargas, atribuindo-se valores inferiores de concentração para cada material, visando avaliar a eficiência da mistura na remoção do manganês.

A Tabela 5 apresenta as concentrações estabelecidas, após a realização dos experimentos de adsorção com a fibra de coco e o NTC de forma individual, para a formação dos híbridos e avaliação da remoção de 1 mg/L de Mn.

Tabela 5 – Concentrações dos materiais adsorventes para a formação dos sistemas híbridos.

Amostra	Concentração de fibra (mg)	Concentração de NTC (mg)
1	5,0	0,5
2	20,0	1,0
3	15,0	2,0
4	10,0	4,0
5	0,5	5,0
6	1,0	20,0
7	2,0	15,0
8	4,0	10,0

Fonte: Própria autora (2023).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O planejamento fatorial 2^2 , descrito na Tabela 4, possibilitou a realização da análise estatística do processo de remoção de manganês empregando os adsorventes, fibra de coco e NTC. Para essa análise, utilizou-se o software *Statistica*, considerando um nível de confiança de 95%.

5.1.1 Fibras

Ao analisar os efeitos estatísticos para as fibras, observou-se que as variáveis operaram positivamente, tendo em vista que as modificações realizadas nos níveis das variáveis independentes produziram resultados favoráveis na variável dependente, a remoção de Mn. Ademais, a média geral do efeito do experimento apresentou um valor de, aproximadamente, 78%. Na equação 3, encontra-se o modelo matemático obtido na análise, com ajuste de $R^2 = 0,99$. Por meio deste, pode-se inferir que o modelo representa adequadamente o comportamento da remoção de metal através dos parâmetros estabelecidos no planejamento.

$$R_{Mn}(C_F, T) = 78,32 + 23,82C_F + 1,10T - 1,48C_FT \quad (3)$$

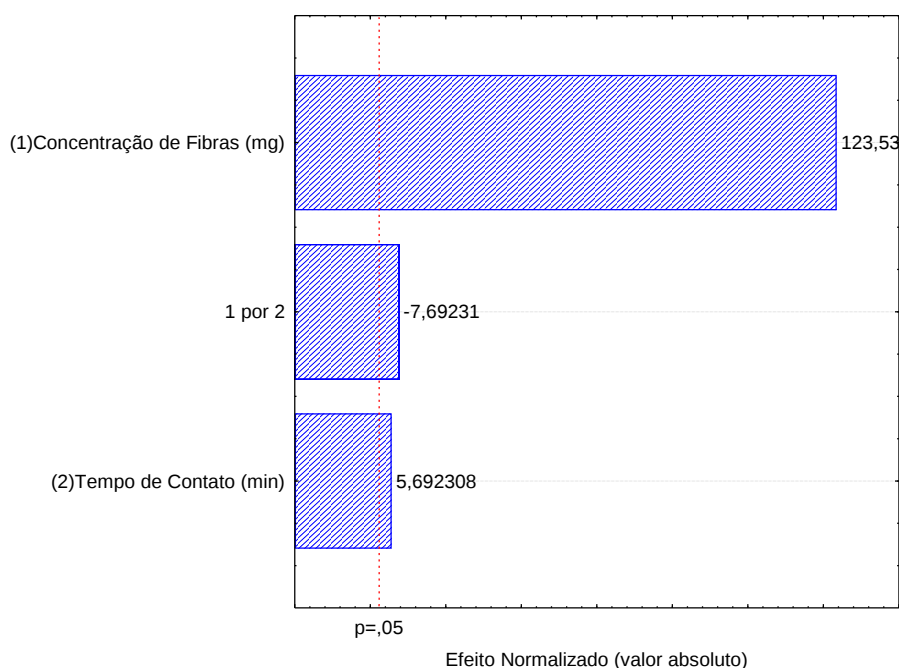
onde, R_{Mn} = Remoção de metal (%); C_F = Concentração de Fibras (mg); T = Tempo de contato (min).

A Figura 5 mostra o gráfico de Pareto que têm por finalidade avaliar o efeito das variáveis no processo de adsorção, apresentando os parâmetros experimentais que são analisados considerando um nível de significância maior que o erro $p = 0,05$. Nesse gráfico, as barras representam os parâmetros analisados e a linha delimita a significância. Constata-se que a variável que mais teve influência significativamente positiva no processo de remoção de metal foi a concentração das fibras, no entanto, o tempo de contato também demonstrou certa relevância ao processo, ainda que mínima. Diante disso, pode-se inferir que, tratando-se de um parâmetro que exerce grande influência sobre o processo, os níveis de concentração de fibra devem ser avaliados cuidadosamente.

O efeito das duas variáveis, concentração de fibras por tempo de contato (1 por 2), revelou significância e proximidade entre os valores ao comparar com o tempo de contato de

forma isolada. No entanto, essa combinação de variáveis apresentou sinal negativo, possibilitando concluir que o aumento simultâneo das duas variáveis, influencia de forma negativa o processo de adsorção do Mn, e que tempo de contato ótimo pode ser definido visando um economia energética (30 minutos), justificado pela discrepância da análise das variáveis de forma individual, constatação que ratifica o que já foi ponderado anteriormente com relação à influência expressiva do parâmetro de concentração de fibras.

Figura 5 – Gráfico de Pareto: análise estatística para as fibras de coco.

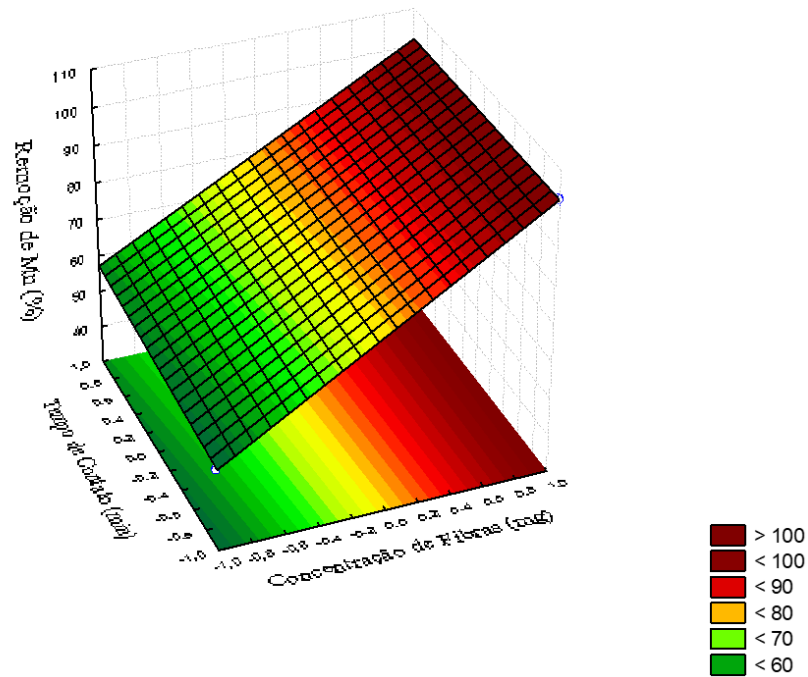


Fonte: Própria autora (2023).

A fim de analisar a tendência das variáveis empregadas, visando a otimização dos valores experimentais no processo de adsorção do metal, avaliou-se a representação do gráfico de superfície de resposta. Esse tipo de representação apresenta uma área vermelha indicando a atuação simultânea de duas variáveis que levam ao aumento de adsorção do metal.

Na Figura 6, tem-se o gráfico de superfície de resposta da concentração de fibras e tempo de contato em relação à remoção de metal. Por meio deste, nota-se que há uma otimização do processo de remoção quando a concentração das fibras aumenta independente do tempo de contato, mostrando a validação dos efeitos apresentados no gráfico de Pareto. Nesse caso, torna-se favorável ampliar os valores de concentração de fibras a 90 mg nos experimentos de adsorção.

Figura 6 – Superfície de resposta da concentração de fibras e tempo de contato em relação a remoção de Mn.



Fonte: Própria autora (2023).

5.1.2 NTC

Analisando os efeitos estimados para o NTC, verificou-se que as variáveis atuaram de forma positiva, de forma análoga ao observado inicialmente nas fibras. Ademais, a média do efeito do experimento foi de, aproximadamente, 89%, possibilitando concluir que os resultados foram vantajosos. A partir disso, obteve-se a equação 4, a qual representa o modelo matemático referente à análise estatística do NTC, com ajuste de $R^2 = 0,99$. Esse coeficiente de determinação revela que o modelo representa adequadamente o comportamento da remoção de metal, garantindo a confiabilidade nos resultados.

$$R_{Mn}(C_{NTC}, T) = 89,07 + 10,93C_{NTC} + 9,17T - 9,17C_{NTC}T \quad (4)$$

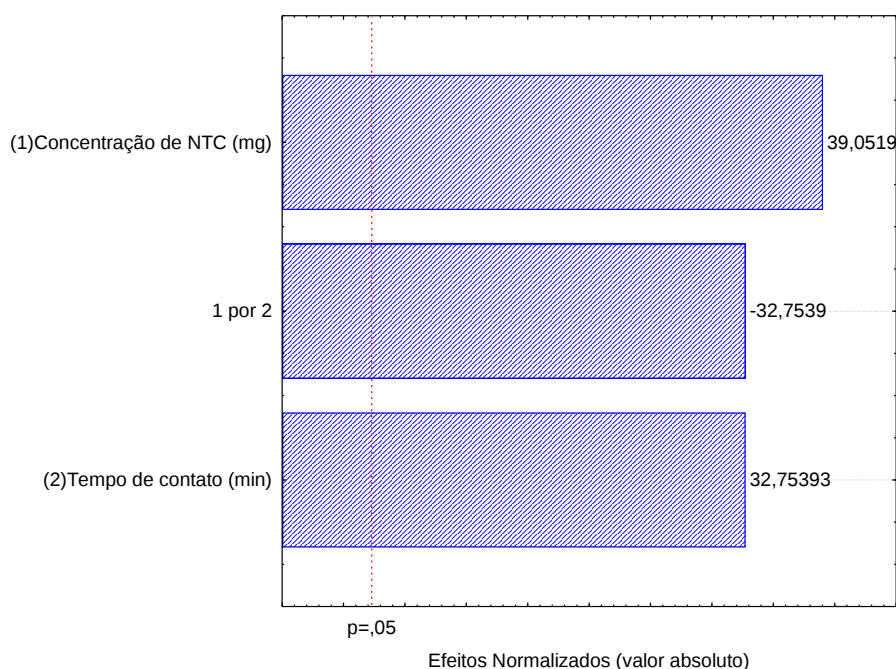
onde, R_{Mn} = Remoção de metal (%); C_{NTC} = Concentração de NTC (mg); T = Tempo de contato (min).

A Figura 7 demonstra o gráfico de Pareto, a qual apresenta a análise de significância dos parâmetros usados para a remoção de Mn por nanotubos de carbono com confiança de 95%. Nota-se que a concentração de NTC e o tempo de contato influenciaram significativamente nos

resultados, no entanto, a concentração do adsorvente revelou-se acentuadamente e de modo positivo. Diante disso, pode-se inferir que, tratando-se de um parâmetro que exerce grande influência sobre o processo, há necessidade avaliar cuidadosamente os níveis empregados.

Outra observação a ser feita através do gráfico de Pareto, corresponde a combinação das variáveis, ou seja, concentração de NTC por tempo de contato (1 por 2). Esse conjunto apresentou efeito semelhante ao tempo de contato, porém, negativo. Dessa forma, a análise sugere que o tempo de contato não é relevante ao processo, ratificando a expressividade do parâmetro de concentração de NTC.

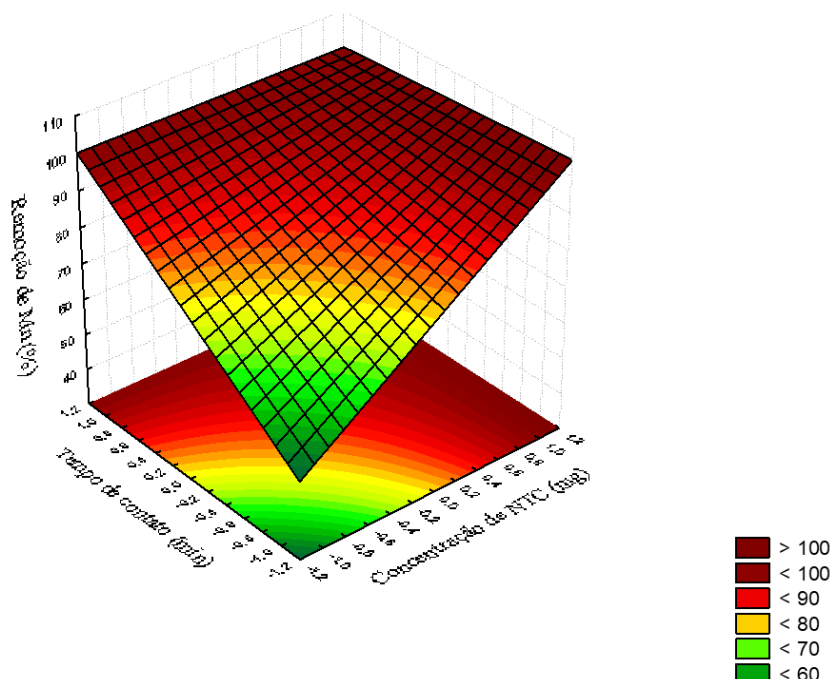
Figura 7 – Gráfico de Pareto: análise estatística para o NTC.



Fonte: Própria autora (2023).

A Figura 8 mostra o gráfico de superfície de resposta da concentração de NTC e tempo de contato em relação à remoção de manganês. Observa-se que o gráfico aponta uma otimização da porcentagem de remoção ao aumentar a concentração do adsorvente e o tempo de contato, verificando-se uma relação diretamente proporcional. Em contrapartida, é válido ressaltar que a variável tempo apresentou pouca relevância para o processo, conforme estabelecido através dos efeitos apresentados no gráfico de Pareto. Além disso, um processo tardio é tido como desinteressante diante das possíveis aplicações do processo. Dessa forma, pode-se concluir que é favorável ampliar os valores de concentração de NTC a 90 mg nos experimentos de adsorção, reduzindo o tempo de contato entre o material adsorvente e a solução contendo o íon metálico Mn.

Figura 8 – Superfície de resposta da concentração de NTC e tempo de contato em relação a remoção de Mn.



Fonte: Própria autora (2023).

5.2 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE ADSORÇÃO

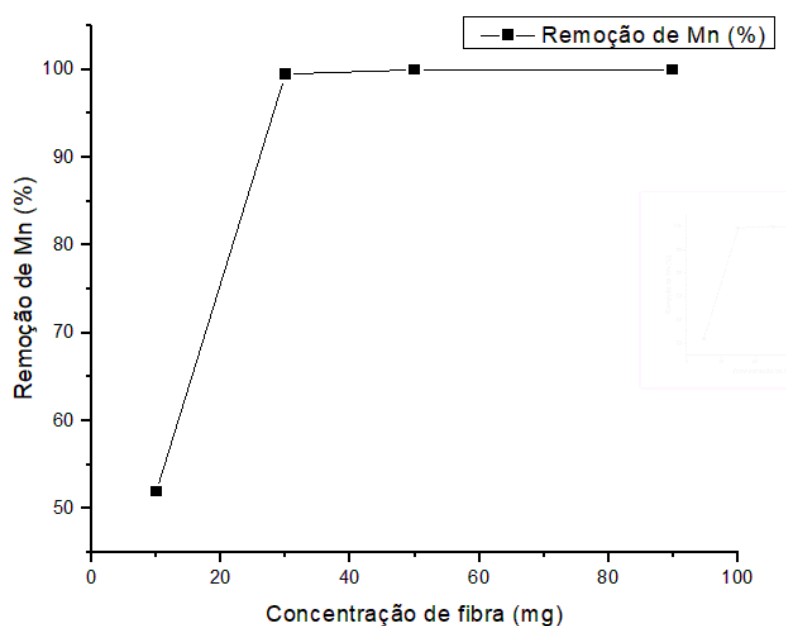
Com a realização da análise estatística do processo, tornou-se viável ampliar os valores de concentração, tanto das fibras quanto dos nanotubos de carbono, a 90 mg. A partir disso, é possível avaliar o ponto ótimo de remoção de metal durante a ação individual de cada adsorvente, a fim de, posteriormente, estabelecer o planejamento dos híbridos.

5.2.1 Fibras

A Figura 9 representa uma média do percentual de remoção de Mn, referente aos pontos de interesse para a posterior análise dos híbridos. Foi possível observar que para uma concentração de 30 mg de fibra, a porcentagem de efluente removido foi próximo de 100%, percentual este, de fato, atingido assim que a concentração é acrescida para 50 mg. Este aumento da concentração de fibras associado ao aumento da taxa de adsorção, converge com estudos presentes na literatura, uma vez que Reddy et al. 2014 ao analisar a remoção de Mn utilizando carbono ativado como bioadsorvente, observou-se que para 0,1 g de adsorvente a porcentagem de remoção foi de apenas 2%, enquanto a um peso de 0,5 g de adsorvente, obteve-se cerca de 39%. Os autores Roumié et al. 2019 também demonstraram em seu estudo, referente

a adsorção de metais pesados por filtros de fibra de coco, que o aumento na quantidade de adsorvente em solução favorece o contato entre partículas metálicas e as camadas rugosas da fibra, demonstrada em microscopias de eletrônicas de varredura, pelo fato desta estrutura auxiliar na remoção de compostos sólidos, favorecendo, portanto, a adsorção. Além disso, a presença de microporos, reveladas nas microscopias realizadas pelos autores, indica a capacidade da fibra de ser usada como adsorvente, pois segundo Ruthven (1984), são nesses tipos de poros que ocorre a adsorção de forma mais intensa.

Figura 9 – Porcentagem de remoção do Mn utilizando-se fibra de coco.



Fonte: Própria autora (2023).

O efeito da concentração da fibra de coco empregada como adsorvente na remoção de Mn demonstrou compatibilidade com o estudo realizado por Kumar et al. 2018, o qual realizou a remoção do metal em questão utilizando como material bioissorvente o sabugo de milho e semente de *Strychnospotatorum*, ambos em pó. Para isso, utilizou-se as quantidades de 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 e 1,0 g dos adsorventes, verificando-se que o ponto de dosagem ótimo para a remoção foi 0,4 g. A partir disso, pode-se analisar que, na realização deste estudo, foi alcançado um ponto ótimo de remoção no segundo ponto observado graficamente com taxa de adsorção próxima a 100%, garantindo a eficiência dos adsorventes selecionados.

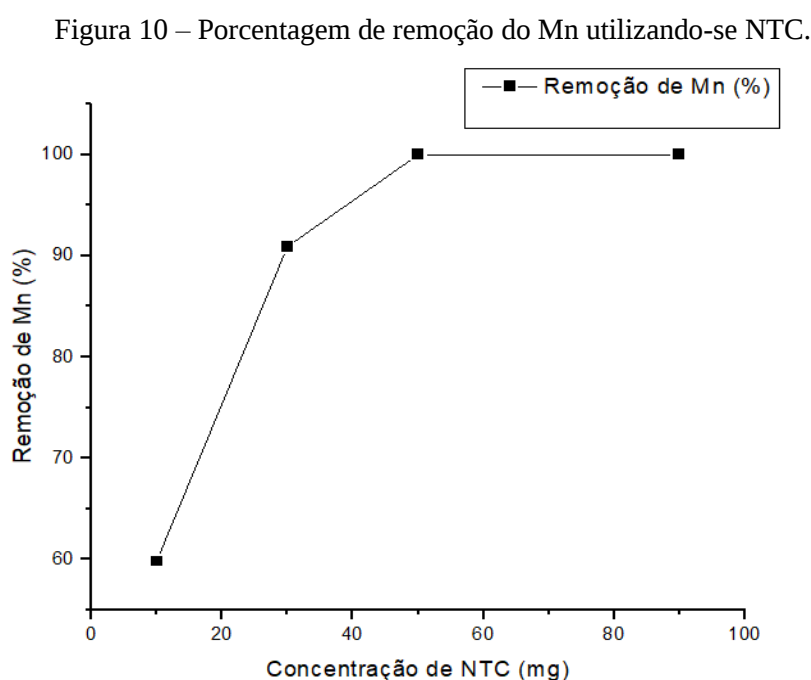
Destaca-se que o caráter adsorvente das fibras, além de provir da sua estrutura, camada rugosa, que favorece a retenção de compostos sólidos em sua superfície, também é associado a

presença de diversos grupos funcionais, como por exemplo grupos carboxilas e hidroxilas, possibilitando ligações químicas com o metal a ser removido (RUTHVEN, 1984).

Outra característica importante das fibras de coco, que favorece o processo de adsorção, é a intumescência, ou seja, o inchaço em espessura. Os autores Mulana et al. 2023, ao avaliar as propriedades físicas de materiais como fibra de coco e cinza volante, verificaram que, quanto maior o número de fibras utilizadas, maior será a capacidade em absorver a solução aquosa.

5.2.2 NTC

A Figura 10 representa uma média do percentual de remoção de Mn, referente aos pontos de interesse retirados do planejamento para a posterior análise dos híbridos.



Fonte: Própria autora (2023).

Por meio desta, observa-se que o ponto ótimo de adsorção foi atingido com 50 mg de NTC, e à medida que se aumenta a concentração de NTC, a porcentagem de remoção aumenta, resultado este, corroborado nos estudos de Hadavifar et al. 2016 referente à remoção de íons de Hg (II) e Cd (II) de águas residuais sintéticas utilizando nanotubos de carbono, demonstrando que ao elevar a dose de adsorvente, intensificou-se a taxa de remoção de metais devido à ampliação dos sítios insaturados disponíveis na alta superfície de contato fornecido por este

adsorvente. Este decréscimo da concentração da solução de Mn decorrente do processo de adsorção deste metal, está associado à alta capacidade adsorptiva do NTC, conforme retrata Yadav et al. 2017. A justificativa para tal desempenho provém da morfologia do NTC, revelando-se ser um material longo, cilindro, oco e alta razão de aspecto, com pequenas ondulações dispostas em forma de aglomerados. Somado a isso, o NTC exibe uma área superficial específica excepcionalmente grande, tornando-o um bom adsorvente (Kabbashi et al., 2009).

Comparativamente, a fibra e o NTC apresentaram bons desempenhos, destacando-se o comportamento satisfatório da fibra, pois para uma concentração de 30 mg, atingiu-se quase 100% de remoção. Ressalta-se que, embora apresente propriedades favoráveis, a utilização de nanotubos de carbono é restrita em virtude dos elevados custos de produção. Dessa forma, torna-se viável adotar um sistema híbrido entre fibra e NTC, reduzindo-se a concentração de pontos que atingiram altos níveis de remoção, a fim de buscar um sinergismo entre os materiais e avaliar a eficiência no processo de adsorção.

5.2.3 Híbridos

O estudo da remoção de íons de manganês por um sistema híbrido formado por fibra de coco e NTC teve como objetivo avaliar a eficiência dos materiais em mistura. Com os resultados das cargas individuais obtidos, observou-se que, em concentrações de 30 mg, o percentual de remoção esteve próximo a 90%, utilizando o NTC, e 100% utilizando a fibra. A partir disso, elaborou-se um planejamento visando aumentar a concentração de NTC e diminuir a concentração de fibra, empregando-se valores inferiores a 30 mg, com o objetivo de avaliar o sinergismo do sistema híbrido no processo de adsorção. Desse modo, a Tabela 6 expõe 8 amostras, sendo a amostra 1 correspondente a análise do sinergismo em baixas concentrações, enquanto 2, 3 e 4 são representações do procedimento adotado. Essa mesma concepção foi admitida para as amostras 5 a 8, no entanto, invertendo-se os valores de concentração dos adsorventes.

Tabela 6 – Remoção dos íons de Mn (%) para os sistemas híbridos.

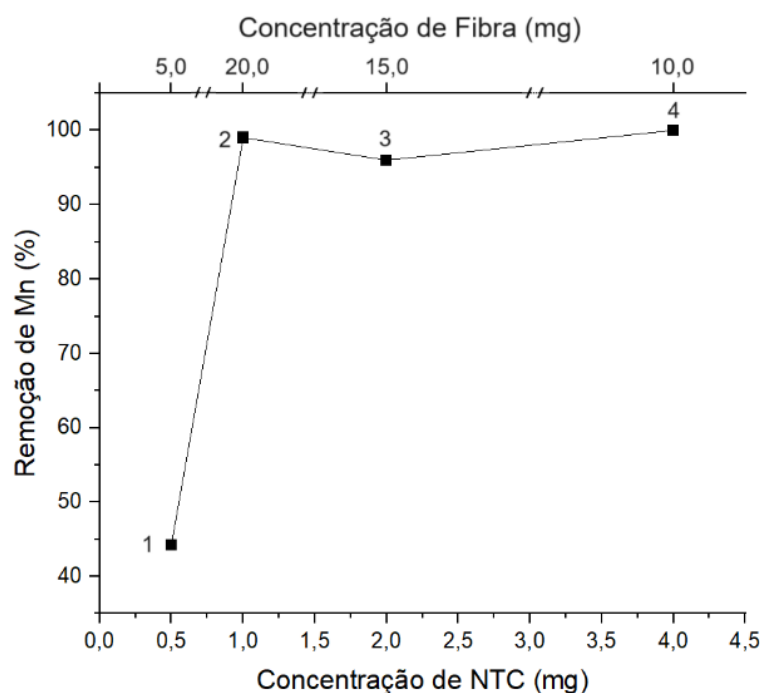
Amostra	Concentração de Fibra (mg)	Concentração de NTC (mg)	Concentração total (Fibra + NTC)	Remoção (%)	Desvio Padrão
----------------	-----------------------------------	---------------------------------	---	--------------------	----------------------

1	5,0	0,5	5,5	44,26	0,444
2	20,0	1,0	21,0	99,03	0,524
3	15,0	2,0	17,0	96,00	0,252
4	10,0	4,0	14,0	100,00	0,000
5	0,5	5,0	5,5	51,80	1,973
6	1,0	20,0	21,0	98,83	1,651
7	2,0	15,0	17,0	100,00	0,000
8	4,0	10,0	14,0	79,33	0,717

Fonte: Própria autora (2023).

As Figuras 11 e 12 representam o desempenho dos híbridos de acordo com as concentrações adotadas pelo planejamento, em que predominam, respectivamente, fibra e NTC.

Figura 11 – Remoção do Mn utilizando o sistema híbrido para as amostras de 1 a 4, com predominância de fibra.

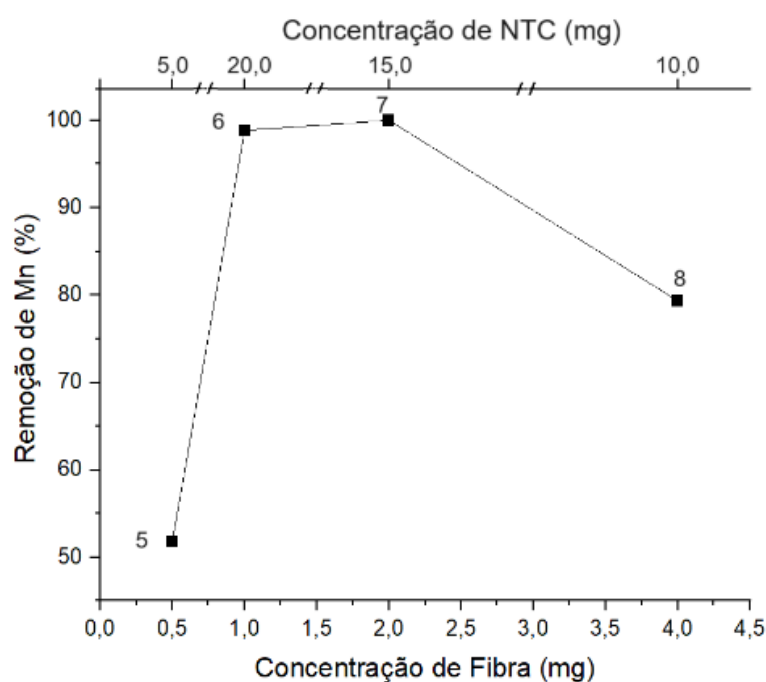


Fonte: Própria autora (2023).

Na Figura 11, ao analisar as amostras de 2 a 4, pode-se observar que elevando a concentração de NTC de 1,0 mg para 4,0 mg, e conseqüentemente, reduzindo a concentração de fibra de 20,0 mg para 10,0 mg, todas as amostras revelaram uma quase totalidade de remoção do íon Mn na solução, evidenciando que, mesmo em valores de carga abaixo dos observados

para os adsorventes individuais, um sinergismo no processo de adsorção foi encontrado. A observação mais pontual entre estas 3 amostras, no entanto, revela que a remoção máxima foi atingida quando atuam em sinergismo 4 mg de NTC e 10,0 mg de fibra, sugerindo que o aumento na concentração de NTC, mesmo em menores proporções, gerou uma maior efetividade no processo de adsorção. Esta análise assemelha-se ao estudo realizado pelos autores Li et al. 2010, os quais empregaram compósitos de NTC e alginato de cálcio visando a remoção de cobre de soluções aquosas. Os autores obtiveram como resultado uma alta eficiência de remoção, atingindo-se 69,9%, mesmo em pH inferior a 2,1. Embora o parâmetro de adsorção se diferencie, uma vez que os autores optaram pelo pH, a comparação é conveniente pois ratifica que a utilização valores inferiores podem gerar resultados favoráveis.

Figura 12 – Remoção do Mn utilizando o sistema híbrido para as amostras de 5 a 8, com predominância de NTC.



Fonte: Própria autora (2023).

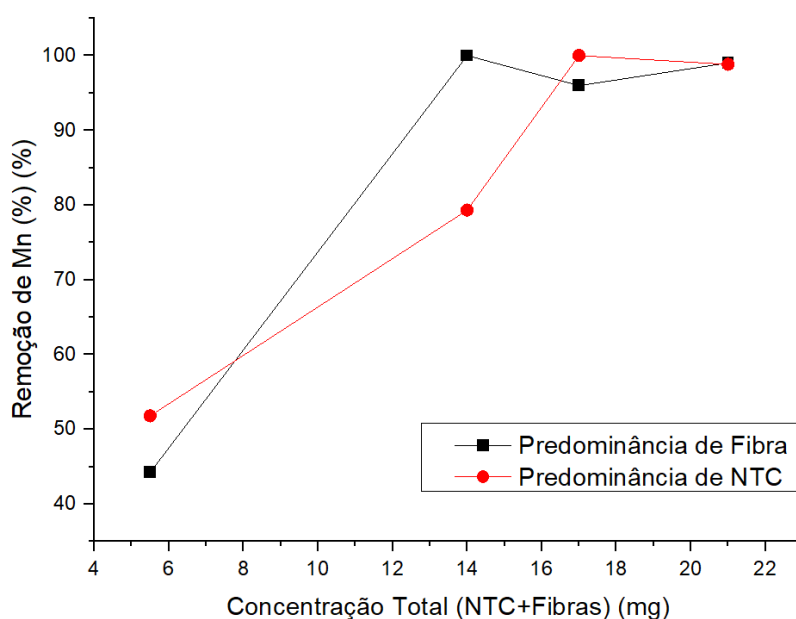
Na Figura 12, em que há predominância do NTC, nota-se que as amostras 6 e 7 evidenciaram uma quase totalidade de remoção do metal presente na solução, ao elevar a concentração de fibra de 1,0 mg para 2,0 mg, reduzindo-se a concentração de NTC de 20,0 mg para 15,0 mg. No entanto, a amostra 8 apresentou comportamento divergente em relação a amostra 4 na Figura 11, tendo em vista que a porcentagem de remoção do íon Mn foi de, aproximadamente, 80%. Essa divergência de resultado pode ser esclarecida por uma possível

aglomeração dos NTC com aumento da presença das fibras no processo em batelada, fato que influenciaria diretamente na perda da predominante área superficial de contato dos tubos, dado que a adsorção máxima é proporcional à área superficial específica. Em partículas maiores, a resistência à difusão é menor e grande parte da superfície interna da partícula do adsorvente não é disponibilizada para adsorção (Sekar; Sakthi; Rengaraj, 2004). Desse modo, ao aumentar a concentração de adsorvente, tem-se um maior número de sítios ativos, resultando-se na possibilidade de aglomeração do NTC, dificultando o contato entre o adsorvato e o adsorvente.

De modo geral, com a finalidade de extrapolar inferiormente as concentrações discutidas nas amostras de 2 a 4 e 6 a 8, foi possível analisar, para cargas individuais de 0,5 mg de NTC e 5,0 mg de fibra, que a remoção de Mn foi surpreendentemente favorável, apresentando valores de remoção próximos à 50%, mostrando novamente evidências pertinentes à atuação sinérgica destas cargas na adsorção do metal. Por outro lado, ao observar as amostras 2 e 6, as quais atingiram percentuais de remoção próximos a 100%, deve-se considerar a viabilidade econômica, tendo em vista que o NTC possui elevado custo de obtenção. Dessa forma, destaca-se o desempenho favorável da amostra 2, ao utilizar 20 mg de fibra de coco (material abundante na natureza e de baixo custo) e 1,0 mg de NTC.

Ao analisar a porcentagem total de cargas no sistema híbrido (somatório das concentrações das cargas individuais), gera-se uma outra perspectiva a discussão do processo de adsorção do Mn, representada pela Figura 13.

Figura 13 – Porcentagem de remoção do Mn através da concentração total das cargas.



Fonte: Própria autora (2023).

Inicialmente, ao analisar a concentração total de 5,5 mg, observa-se que a maior remoção é obtida utilizando menor carga de fibra. Nas concentrações de 17,0 e 21,0 mg, a porcentagem de remoção de Mn é próxima ao valor máximo, tanto para a curva de predominância do NTC quanto da fibra. O valor de 14,0 mg revela certa discrepância entre os percentuais de remoção, uma vez que, na predominância de NTC, tem-se um resultado próximo a 80%, enquanto a fibra atinge o ponto máximo. Essa divergência pode estar associada à tendência do NTC em aglomerar após determinado tempo de contato, reduzindo sua eficiência na adsorção. A aglomeração reduz a área superficial específica da nanopartícula, dificultando o aproveitamento desse material durante processos que buscam aprimorar determinadas propriedades. Ademais, a formação e presença de aglomerados impossibilita a dispersão adequada de nanopartículas dentro de misturas (Filho, 2023). Portanto, em concentrações inferiores, o NTC bem disperso apresenta maior capacidade adsortiva. No entanto, à medida que essa concentração aumenta, em que esse material é prioritário na mistura, essa capacidade adsortiva é reduzida devido à aglomeração junto as fibras.

A utilização de sistemas híbridos pode proporcionar processos de remoção com eficiência, tal qual o uso de materiais adsorventes de forma individual. No entanto, a aplicabilidade exclusiva da fibra de coco ou do NTC requer quantidades maiores, comparado aos híbridos, os quais em baixas concentrações geram resultados satisfatórios. Por exemplo, para atingir retenção de, aproximadamente, 50% é necessário cerca de 10 mg de cada material, enquanto a mistura demanda pouco mais de 0,5 mg de NTC e 5 mg de fibra. Ressalta-se que o ponto ótimo da análise esteve entre 0,5 mg e 1,0 mg de NTC, o qual pode ser estudado detalhadamente em pesquisas futuras. Portanto, o emprego dos sistemas híbridos gera resultados proveitosos, de baixo custo e rentáveis, tornando-se relevante no tratamento de efluentes.

6 CONCLUSÃO

A finalidade deste trabalho foi avaliar a eficiência e o sinergismo do híbrido composto por fibras de coco e NTC como adsorventes de manganês em efluentes. Para isso, realizou-se um planejamento fatorial 2^2 , a fim de encontrar os níveis a serem empregados, bem como analisar a influência das variáveis de concentração de adsorvente e tempo de contato dos adsorventes individuais. Esse planejamento propiciou a realização da análise estatística que atribuiu efeito significativo à concentração dos adsorventes, revelando a necessidade de uma avaliação detalhada para a definição do ponto ótimo de concentração, para um tempo visando uma economia energética, justificado pela discrepância da análise das variáveis de forma individual.

O emprego da fibra de coco, individualmente, revelou uma total remoção do Mn para valores entre 30 mg e 50 mg de fibra. Por outro lado, o ponto ótimo de total adsorção de Mn pelos NTC foi atingido em 50 mg.

A partir desses resultados individuais, tornou-se possível estabelecer um sistema híbrido NTC e fibra, conforme o planejamento adotado. A análise permite concluir que, mesmo em baixas concentrações, o processo de adsorção utilizando sistemas híbridos se mostrou sinérgico, gerando resultados vantajosos que são aprimorados ao se diferenciar a relação entre as cargas. Dessa forma, o estudo revela-se muito promissor, apresentando alta taxa de remoção do metal, eficiência no processo e economicamente viável.

Para trabalhos futuros, recomenda-se avaliar a eficiência do processo de adsorção utilizando NTC em dispersão através de um banho ultrassônico ou disruptor de células. A literatura descreve que a dispersão de nanopartículas é um procedimento de alta importância. Portanto, esse método poderia minimizar a aglomeração do NTC em solução contendo o íon Mn, evitando que a capacidade adsortiva do material seja reduzida.

REFERÊNCIAS

Associação Portuguesa de Distribuição e Drenagem das Águas (APDA). **Ficha Técnica-Mangânês**. Disponível em: https://www.apda.pt/site/ficheiros_eventos/201311151218-ft_qi_18_manganes.pdf. Acesso em: 15 out. 2023.

APIRATIKUL, R.; PAVASANT, P. Batch and column studies of biosorption of heavy metals by *Caulerpa lentillifera*. **Bioresource Technology**. Tailândia, v. 99, n. 8, p. 2766-2777, maio 2008. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.036>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407005354>. Acesso em: 15 out. 2023.

BAYAZIT, Ş. S.; İNCİ, İ. Adsorption of Cu (II) ions from water by carbon nanotubes oxidized with UV-light and ultrasonication. **Journal Of Molecular Liquids**. Turquia, v. 199, p. 559-564, nov. 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732214004620>. Acesso em: 15 out. 2023.

BEATY, R. D.; KERBER, J. D. **Concepts, Instrumentation and Techniques in atomic absorption spectrophotometry**. Perkin Elmer Corporation, USA, 1993.

BETHI, B.; SONAWANE, S. H.; BHANVASE, B. A.; GUMFEKAR, S. P. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review. **Chemical Engineering And Processing - Process Intensification**. India, v. 109, p. 178-189, nov. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.08.016>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270116303312>. Acesso em: 02 set. 2023.

BHARATH, K.N.; BASAVARAJAPPA, S. Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: a review. **Science and Engineering of Composite Materials**. [S.L.], v. 23, p. 123-133, 2016. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/secm-2014-0088/pdf>. Acesso em: 17 set. 2023.

BISHT, R.; AGARWAL, M.; SINGH, K. Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review. **Journal of Water Reuse and Desalination**. [S.L.], v. 7, n. 4, p. 387-419, 3 nov. 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.2166/wrd.2016.104>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/309695417_Heavy_metal_removal_from_wastewater_using_various_adsorbents_a_review. Acesso em: 13 set. 2023.

BOULANGER, M. B. M. **Toxicidade e biorremocão de manganês pela cianobactéria *Microcystis Protocystis***. 2018. 70 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ecologia, Manejo e Conservação da Vida, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

CABRAL, V. K. C.; FERREIRA, I. F.; SILVA, R.; GOMES, V. L. A.; SANTOS, J. B. **Avaliação Da Casca de Coco Como Bioadsorvente No Tratamento de Efluentes Oleosos Oriundos de Oficinas Mecânicas**. XXII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. São Paulo: Editora Blucher, 2018. Disponível em: <https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/avaliacao-da-casca-de-coco-como-bioadsorvente-no-tratamento-de-efluentes-oleosos-oriundos-de-oficinas-mecnicas-28500>. Acesso em: 13 ago. 2023.

CARDOSO, J. M. **Avaliação da fibra de coco (mesocarpo do fruto de cocos nucifera L.) Como adsorvente para remoção do agrotóxico parationa metílica de meio aquoso**. 2017. 82 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, Catalão, 2017.

CASTILHOS, L. F. F. **Dossiê Técnico-Aproveitamento da Fibra de Coco**. Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR. Paraná, 2011. Disponível em: <http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NTY0MA==>. Acesso em: 14 out. 2023.

CHIAVELLI, H. G. R.; TORRECILHAS, A. R.; SELLA, M. R.; CARDOSO, M. A. P.; MARTIN, D. R. **Aplicação de nanomateriais no tratamento de águas residuais**. IX Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção, 2019. Disponível em: [339416087_Aplicacao_de_nanomateriais_no_tratamento_de_aguas_residuais_Application_of_nanomaterials_in_wastewater_treatment](https://doi.org/10.13063/339416087_Aplicacao_de_nanomateriais_no_tratamento_de_aguas_residuais_Application_of_nanomaterials_in_wastewater_treatment). Acesso em: 27 set. 2023.

Decreto-Lei n.º 69/2023. Disponível em: <https://diariodarepublica.pt/dr/detalhe/decreto-lei/69-2023-220113533>. Acesso em: 7 nov. 2023.

DI, L.; CHEN, X.; LU, J.; ZHOU, Y.; ZHOU, Y. Removal of heavy metals in water using nano zero-valent iron composites: a review. **Journal Of Water Process Engineering**. [S.L.], v. 53, p. 103913, jul. 2023. DOI: 10.1016/j.jwpe.2023.103913. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/371979787_Removal_of_heavy_metals_in_water_using_nano_zero-valent_iron_composites_A_review. Acesso em: 13 ago. 2023.

DURUIBE, J. O.; OGWUEGBU, M. O. C.; EGWURUGWU, J. N. Heavy Metal Pollution and Human Biotoxic Effects. **International Journal of Physical Science**. [S.L.], v. 2, n. 5, p. 112-118, mai. 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/267362952_Heavy_Metal_Pollution_and_Human_Biotoxic_Effects. Acesso em: 20 out. 2023.

EMBRAPA. **Coco - Estatística da produção**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/agencia-de-informacao-tecnologica/cultivos/coco/pre-producao/importancia-socio-economica/estatistica-da-producao>. Acesso em: 01 jul. 2022.

FILHO, C. E. A.; BELVEDERE, J. F.; SILVA, L. O. da; IWANAGA, R. M. A.; MARTINI, S.; ABOELKHEIR, M. G. A. M. Estudo da dispersão e influência de nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas de matrizes de cimento. **Zenodo**. [S.L.], set. 2023. DOI: <https://dx.doi.org/10.5281/ZENODO.8366642>. Disponível em: <https://revistaft.com.br/estudo-da-dispersao-e-influencia-de-nanotubos-de-carbono-nas-propriedades-mecanicas-de-matrizes-de-cimento/>. Acesso em: 16 jul. 2023.

FU, F.; WANG, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. **Journal Of Environmental Management**. China, v. 92, n. 3, p. 407-418, mar. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710004147>. Acesso em: 13 out. 2023.

GOMES, J.; MIGUEL, S. **O uso da fibra de coco como adsorvente de metais pesados: Uma revisão**. 2021. 58 f. TCC (Graduação) - Curso de Tecnologia em Gestão Ambiental, Instituto Federal de Educação da Paraíba, João Pessoa, 2021.

GONÇALVES, P. R.; MOSCHEM, J. C. da. Impacto Toxicológico de Metais Pesados: Uma Análise de Efeitos Bioquímicos e Celulares. **Health and Biosciences**. [S.L.], v. 1, n. 2, 2020. Disponível em: <https://periodicos.ufes.br/healthandbiosciences/article/view/31629>. Acesso em: 15 out. 2023.

GÜNAN-YÜCEL, H.; AKSU, Z. Enhancing lithium ion capture by using a negatively overcharged biomass-based hybrid adsorbent. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**. [S.L.], v. 7, n. 5, p. 103337, out. 2019. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103337. Disponível em: <https://avesis.hacettepe.edu.tr/yayin/42c03de9-2759-410b-9855-87ee11fe492a/enhancing-lithium-ion-capture-by-using-a-negatively-overcharged-biomass-based-hybrid-adsorbent>. Acesso em: 15 ago. 2023.

HADAVIFAR, M.; BAHRAMIFAR, N.; YOUNESI, H.; RASTAKHIZ, M.; LI, Q.; YU, J.; EFTEKHARI, E. Removal of mercury (II) and cadmium (II) ions from synthetic wastewater by a newly synthesized amino and thiolated multi-walled carbon nanotubes. **Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers**. [S.L.], v. 67, p. 397-405, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.08.029>. Disponível em: <https://research-repository.griffith.edu.au/handle/10072/342793>. Acesso em: 17 ago. 2023.

HE, Z.; SHENTU, J.; YANG, X.; BALIGAR, V. C.; ZHANG, T.; STOFELLA, P. J. Heavy metal contamination of soils: Sources, indicators, and assessment. **Journal of Environmental Indicators**. [S.L.], v. 9, p. 17–18, 2015. Disponível em: <https://core.ac.uk/download/pdf/72790535.pdf>. Acesso em: 21 set. 2023.

HERBST, M. H.; MACEDO, M. I. F.; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**. Rio de Janeiro, v. 27, n. 6, p. 986-992, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422004000600025>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/5yJnPKkTL9Lp8MDZkV9HJHC/>. Acesso em: 21 set. 2023.

HU, J.; CHEN, C.; ZHU, X.; WANG, X. Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes. **Journal Of Hazardous Materials**. China, v. 162, n. 2-3, p. 1542-1550, mar. 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.058>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940800931X>. Acesso em: 21 set. 2023.

IBGE. **Produção Agrícola Municipal**. 2021. Disponível em: <https://sidra.ibge.gov.br/pesquisa/pam/tabelas>. Acesso em: 08 set. 2023.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**. [S.L.], v. 354, p. 56-58, 1991. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/354056a0>. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Helical-microtubules-of-graphitic-carbonIijima/2b1a1d5dc50c47baf35cf5a51c238caa5b07a474>. Acesso em: 13 set. 2023.

JEON, C. Removal of Cr (VI) from aqueous solution using amine-impregnated crab shells in the batch process. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**. [S.L.], v. 77, p. 111-117, set. 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.04.025>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X19301881>. Acesso em: 07 set. 2023.

JOSÉ, N. M; PRADO, L. A. S. A. de. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Química Nova**. Salvador, v. 28, n. 2, p. 281-288, mar. 2005. DOI: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422005000200020>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/hNMKPYpH5fPwkBP8nkYtV8L>. Acesso em: 07 ago. 2023.

KABBASHI, N.A.; ATIEH, M.A.; AL-MANUN, A.; MIRGHAMI, M.ES.; ALAM, M.D.Z.; YAHYA, N. Kinetic adsorption of application of carbono nanotubes for Pb (II) removal from aqueous solution. **Journal of Environmental Sciences**. Malásia, v. 21, p. 539-54, 2009. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62305-0](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62305-0). Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S1001074208623050>. Acesso em: 07 ago. 2023.

KANDAH, M. I.; MEUNIER, J. Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes. **Journal Of Hazardous Materials**. Quebec, v. 146, n. 1-2, p. 283-288, jul. 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.12.019>. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S0304389406014762>. Acesso em: 01 ago. 2023.

KULKARNI, R. M.; DHANYASHREE, J.K.; VARMA, E.; SIRIVIBHA, S.P. Batch and continuous packed bed column studies on biosorption of nickel (II) by sugarcane bagasse. **Results In Chemistry**. India, v. 4, p. 100328, jan. 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100328>. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S2211715622000479>. Acesso em: 01 nov. 2023.

KUMAR, G. V. S. R. P.; RAO, K. S.; YADAV, A.; KUMAR, M. L.; SARATHI, T. V. N. P. Biosorption of copper(II) and manganese(II) from waste water using low cost bio adsorbents. **Journal Of The Indian Chemical Society**. India, v. 95, p. 1-8, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/324949968_Biosorption_of_copperII_and_manganeseII_from_waste_water_using_low_cost_bio_adsorbents. Acesso em: 24 set. 2023.

LETTERMAN, R. D. **Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies**, v. 331, 1999.

LI, Y.; LIU, F.; XIA, B.; DU, Q.; ZHANG, P.; WANG, D.; WANG, Z.; XIA, Y. Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites. **Journal Of Hazardous Materials**. China, v. 177, n. 1-3, p. 876-880, maio 2010. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.114>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410000129>. Acesso em: 24 set. 2023.

McCABE, W. L., SMITH, J. C., HARRIOT, P., **Unit Operations of Chemical Engineering**. McGraw Hill International Ed., 6th ed., 2001.

MCNAUGHT, A. D.; Wilkinson, A. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book**. International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006.

MONSORES, A. L. M.; VAL, G. R. do. **Caracterização de nanotubos de carbono por reflectância difusa no infravermelho com transformada de Fourier para fins de adsorção de CO₂**. 2017. 56 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2017.

MONTEIRO, J. B. S.; SOUZA, V. M. dos S.; PIAIA, A. A.; ORSSATTO, F.; LEITE, O. D.; BARALDI, I. J. **Quantificação de Manganês em águas subterrâneas por espectrometria de**

absorção atômica de chama e sua remoção por adsorção em carvão. XXV Seminário de Iniciação Científica e Tecnológica da UFTPR, 2020. Disponível em: <https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2020/paper/view/6555>. Acesso em: 15 out. 2023.

MULANA, F.; AULIA, M. P.; APRILIA, S. Fly Ash/Coconut fiber reinforced polymer Composites: effect on physical properties (density, water absorption, and thickness swelling). **Materials Today: Proceedings**. Indonésia, v. 87, p. 180-186, 2023. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.394>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785323009586>. Acesso em: 18 dez. 2023.

MUSTRA, C. de J. G. de O. **Aplicação da técnica de espectrofotometria de absorção atômica na análise de metais e metalóides em amostras biológicas.** 2009. 143 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Medicina, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2009.

NASCIMENTO, L. P. **Utilização da fibra de coco como adsorvente para o cobre (II).** 2018. 57 f. TCC (Graduação) - Curso de Química, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Piauí, Parnaíba, 2018.

NASCIMENTO, R. S. da. **Avaliação da eficiência de biossorventes de fibra de coco na remoção do metal cobre em efluentes.** 2021. 54 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2021.

NAVEED, S.; OLADOYE, P. O.; ALLI, Y. A. Toxic heavy metals: a bibliographic review of risk assessment, toxicity, and phytoremediation technology. **Sustainable Chemistry For The Environment**. [S.L.], v. 2, p. 100018, ago. 2023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.sce.2023.100018>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949839223000184>. Acesso em: 20 out. 2023.

RAMÍREZ, M.G.V.; BARRANTES, J.A.G.; THOMAS, E.; MIRANDA, L.A.G.; PILLACA, M.; TELLO, P.; LILY, D.; BAZÁN, T.; LUIS, R. Heavy metals in alluvial gold mine spoils in the peruvian amazon. **Catena**. Peru, v. 189, p. 10445, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catena.2020.104454>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0341816220300035>. Acesso em: 17 out. 2023.

REDDY, G. S.; REDDY, M. M. Removal of manganese by using activated carbon as biosorbent. **Journal Of Chemical And Pharmaceutical Research**. India, v. 6, n. 2, p. 480-488, 2014. Disponível em: <https://www.jocpr.com/articles/removal-of-manganese-by-using-activated-carbon-as-biosorbent.pdf>. Acesso em: 20 out. 2023.

REIS, J. M. dos; AGUIAR, A. B. S.; FREITAS, G.; VASSOLER, V. C.; BARROS, G. V. L.; SANTOS, G. E.; RAMIREZ, I.; RODRIGUEZ, R. P. Metals removal techniques from wastewater: a literature review. **Research, Society and Development**. Alfenas, v. 11, n. 2, 2022. DOI: <https://doi.org/10.33448/rsd-v11i2.26100>. Disponível em: <https://rsdjournal.org/index.php/rsd/article/view/26100>. Acesso em: 25 out. 2023.

Resolução CONAMA Nº 430 DE 13/05/2011. Disponível em: <https://www legisweb.com.br/legislacao/?id=114770>. Acesso em: 7 nov. 2023.

ROCHA, A. M.; SILVA, M. S.; FERNANDES, F. M.; SOARES, P. M.; KONISHI, F. **Aproveitamento de fibra de coco para fins energéticos: revisão e perspectivas.** 10º

Congresso de Geração Distribuída e Energia no meio rural. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: https://www.academia.edu/32201592/APROVEITAMENTO_DE_FIBRA_DE_COCO_PARA_FINS_ENERG%C3%89TICOS_REVIS%C3%83O_E_PERSPECTIVAS. Acesso em: 3 nov. 2023.

ROCHA, J.C.; ROSA, A.H.; CARDOSO, A.A. **Introdução à Química Ambiental**. Bookman, Porto Alegre, 2004.

ROCHA, R. A.; AFONSO, J. C. Manganês. **Química Nova na Escola**. [S.L.], v. 34, n. 2, p. 103-105, mar. 2012. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/11-EQ-23-11.pdf. Acesso em: 07 nov. 2023.

ROSENBERG, E. Heavy Metals in Water: Presence, Removal and Safety. **Johnson Matthey Technology Review**. Montana, v. 59, n. 4, p. 293–297, 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.1595/205651315x689009>. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/11-EQ-23-11.pdf. Acesso em: 06 set. 2023.

ROUMIÉ, J. P. R. **Estudo de um sistema de adsorção de metais pesados por filtros de fibra de coco**. In: XXXIX Congresso Brasileiro De Sistemas Particulados ENEMP 2019, Belém. Anais eletrônicos. Campinas, GALOÁ, 2019. Disponível em: https://proceedings.science/enemp_2019/papers/estudo-de-um-sistema-de-adsorcao-demetais-pesados-por-filtros-de-fibra-de-coco. Acesso em: 24 ago. 2022.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SABINO, C. M. S. **Biocarvão-nanotubos de carbono: preparação, caracterização e efeito sobre o desenvolvimento de tomate-cereja e micro-tom**. 2019. 69 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Bacharelado) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

SAJID, M.; ASIF, M.; BAIG, N.; KABEER, M.; IHSANULLAH, I.; MOHAMMAD, A. W. Carbon nanotubes-based adsorbents: properties, functionalization, interaction mechanisms, and applications in water purification. **Journal Of Water Process Engineering**. Arábia Saudita, v. 47, p. 102815, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102815>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214714422002598>. Acesso em: 24 ago. 2023.

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

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. **Colloid and Interface Science**. Hung Hom, v. 279, n. 2, p. 307-313, 15 nov. 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.06.042>. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704005612>. Acesso em: 12 nov. 2023.

SHI, W.; REN, H.; HUANG, X.; LI, M.; TANG, Y.; GUO, F. Low cost red mud modified graphitic carbon nitride for the removal of organic pollutants in wastewater by the synergistic

effect of adsorption and photocatalysis. **Separation And Purification Technology**. China, v. 237, p. 116477, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116477>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586619349305>. Acesso em: 12 nov. 2023.

SILVA, J. P. **Avaliação do limiar de percolação elétrica de nanocompósitos de nanotubos de carbono em matriz polimérica: simulação do efeito da tortuosidade da nanocarga**. 2022. 86 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2022.

SILVA, R. M. O. **Remoção de manganês de águas e efluentes industriais utilizando processos de oxidação avançada**. 2012. Disponível em: https://www.puc-rio.br/ensinopesq/ccpg/pibic/relatorio_resumo2012/resumos_pdf/ctc/DEMA/Rosana%20Maria%20de%20Oliveira%20Silva.pdf. Acesso em: 15 out. 2023.

SILVA, R. P. T. da; BOTTREL, S. E. C.; SANTOS, A. S. P.; PEREIRA, R. O. Avaliação do processo Fenton utilizando um resíduo como fonte alternativa de ferro para remoção de azul de metileno em meio aquoso. **Matéria**. Rio de Janeiro, v. 26, n. 3, p. 1-23, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1590/S1517-707620210003.13014>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rmat/a/pvftqWp7nnWCnd6NDWrMpSJ/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 14 out. 2023.

TAVARES, T.D.; ANTUNES, J.C.; FERREIRA, F.; FELGUEIRAS, H.P. Biofunctionalization of natural fiber-reinforced biocomposites for biomedical applications. **Biomolecules**. Portugal, v.10, p. 148-192, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.3390/biom10010148>. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Biofunctionalization-of-Natural-Fiber-Reinforced-Tavares-Antunes/457f773759c564e6d8f26d662e18feb5a1193cba>. Acesso em: 14 nov. 2023.

TEOFILO, A. L. C. **Síntese e caracterização de nanotubo de carbono derivado de lignina extraída do mesocarpo do dendê**. 2017. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2017.

VERAS, A. C. M. **Análise da contaminação por metais pesados na água e em sedimentos na bacia hidrográfica do rio Doce**. 2020. 197 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2020.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3. ed, Wiley VCH, Alemanha, 1999.

YABE, M. J. S.; OLIVEIRA, E. de. Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment. **Advances In Environmental Research**. São Paulo, v. 7, n. 2, p. 263-272, jan. 2003. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(01\)00128-9](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(01)00128-9). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1093019101001289>. Acesso em: 08 nov. 2023.

YADAV, D. K.; SRIVASTAVA, S. Carbon nanotubes as adsorbent to remove heavy metal ion (Mn⁺⁷) in wastewater treatment. **Materials Today: Proceedings**. India, p. 4089-4094, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.02.312>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785317305229>. Acesso em: 03 nov. 2023.

ZHANG, K.; ZHENG, X.; LI, H.; ZHAO, Z. Human health risk assessment and early warning of heavy metal pollution in soil of a coal chemical plant in Northwest China. **Soil and Sediment Contamination**. [S.L.], v. 29, p. 481–502, 2020. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/15320383.2020.1746737>. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/340587020_Human_Health_Risk_Assessment_and_Early_Warning_of_Heavy_Metal_Pollution_in_Soil_of_a_Coal_Chemical_Plant_in_Northwest_China. Acesso em: 21 nov. 2023.