

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
MESTRADO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO AMBIENTAL

ARI CLECIUS ALVES DE LIMA

ADSORÇÃO DE ÂNIONS PRESENTE EM EFLUENTE
USANDO PÓ DA CASCA DE COCO VERDE MODIFICADO

FORTALEZA

2009

ARI CLECIUS ALVES DE LIMA

**ADSORÇÃO DE ÂNIONS PRESENTE EM EFLUENTE USANDO PÓ DA
CASCA DE COCO VERDE MODIFICADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

FORTALEZA

2009

ARI CLECIUS ALVES DE LIMA

**ADSORÇÃO DE ÂNIONS PRESENTE EM EFLUENTE USANDO PÓ DA
CASCA DE COCO VERDE MODIFICADO**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.
Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Aprovada em 28/08/2009

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento (Orientador)

Universidade Federal do Ceará - UFC

Prof. Dr. André Bezerra dos Santos

Universidade Federal do Ceará - UFC

Profa. Dra. Alcinéia Conceição Oliveira

Universidade Federal do Ceará - UFC

Amor, e persistência no cotidiano tornam
sonhos inatingíveis em realidade.

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria Alves Da Penha Lima, Antônio Martins De Lima (in memorium) e minha avó Maria Da Penha Alves de Souza (in memorium), por me ensinar o significado das palavras ética, honra e principalmente amor ao próximo.

AGRADECIMENTOS

À Deus por guiar meus caminhos e me dar forças nos momentos difíceis e multiplicar minha felicidade nos momentos de alegria.

À minha esposa Camila Lino Chagas, pelos momentos de apoio e companheirismo nos momentos difíceis.

Em especial, ao Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento pela orientação, estrutura de trabalho disponibilizada e por acreditar na minha proposta de trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao amigo Manuel Viana, pelo apoio às pesquisas, e aos conselhos dados.

Ao professor Danilo pelas orientações nos mecanismos de reações orgânicas e dúvidas tiradas ao longo do trabalho.

Aos meus irmãos Estevão, Nazareno, Aurenice, Manuela, Aurelina e a todos da minha família que sempre confiaram em mim.

A todos os meus sobrinhos, em especial Thamires e Lucas.

Aos amigos, Irene, Flávio e Keivia, pelas horas de diversão proporcionadas e pelo apoio incondicional nas horas difíceis.

Aos estudantes do laboratório de análise traços (LAT), em especial ao André Gadelha, Vicente, Francisco Wagner, Tiago e Kátia pelo apoio e ajuda para desenvolvimento do trabalho.

Ao laboratório de Bioinorgânica pelas análises de infravermelho, em especial a Elis.

Ao laboratório de Raios-X do departamento de física em especial a Josiane.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do departamento de Eletroquímica e a Embrapa Agroindústria Tropical-CE, pela concessão do aparelho para a realização das micrografias eletrônica por varredura-MEV e a concessão do material que viabilizaram a execução deste trabalho.

Ao professor do departamento de física, Marcos, pela ajuda na metalização das amostras.

Aos colegas do (LAT), André Henrique, Daniel, Karla, Jefferson, Allen, Sarah, Leandro, Giselle, Isabelle, Paula, Marcos, Carla, Eliezer, Elis, Josiane,

Rose, Daiane, pela parceria e amizade desenvolvida durante o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos do Mestrado em saneamento Ambiental, Roger, Francione, Cleto, Igor, Ada, Vinícius, Socorro pelos momentos de diversão proporcionados.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA) em especial ao professor Marco Aurélio, pelos ensinamentos na área de matemática.

A todas as pessoas que de alguma forma estiveram presentes para a realização deste trabalho.

RESUMO

É bem sabido que o aumento da produção de resíduos, particularmente os agroindustriais, torna o destino final um problema ambiental. Recentemente, estudos com o uso de resíduos agroindustriais na remoção de poluentes inorgânicos presentes em efluente têm-se tornado atraentes por serem baratos, simples, e eficientes. Neste trabalho, onde utiliza o pó da casca de coco verde modificado quimicamente na remoção de ânions de efluente em processo batelada. Através de experimento fatorial o material foi modificado quimicamente com sal quaternário de amônio (cloreto de 3-cloro-2-hidroxipropiltrimetilamônio). O material modificado obtido foi caracterizado (química e física) para comprovar o aumento da eficiência pela modificação química realizada. Os parâmetros pH, concentração inicial, dosagem de adsorvente, cinética e isoterma de adsorção com ânions nitrato, sulfato e fosfato foram investigados neste estudo no material modificado. Os resultados com planejamento fatorial mostraram que a temperatura e pressão são parâmetros que mais influenciaram no processo de modificação química do material adsorvente. A cinética de adsorção foi examinada em termos de modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular. O modelo de Pseudo-segunda ordem mostrou as maiores concordâncias com os dados experimentais. Dados de equilíbrio analisados pelos modelos não linear e linear de Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson, Toth e Tempkin indicaram que os dados experimentais são melhor descritos pelas equações de Freundlich e Langmuir. A caracterização do bagaço de coco modificado foi realizada pelas técnicas FTIR, MEV, análise elementar, BET e Difração de Raios-X. A análise de FTIR indicou que o grupo NH_2 do sal de amina interage com grupos químicos do bagaço de coco e os resultados indicaram que o bagaço de coco modificado exibiu potencial para a sua aplicação na remoção de nitrato, sulfato e fosfato de solução aquosa.

Palavras-chave: adsorção, ânions, pó da casca de coco verde.

ABSTRACT

It's very known that the increase from residues production, particularly the agricultural waste, becomes an environmental problem of final destiny of this material. In recent years the use of agricultural by-products for the removal of inorganic pollutant from wastewater has attracted so many researchers because they are cheap, simple and of low cost as sorbents natural for wastewater treatment. In this work the powder of the peel of green coconut was modified chemically for the removal anions from aqueous effluent by batch process. The preparation of the material modified with quaternary salt of ammonium (2-hydroxypropyltrimethyl ammonium chloride) it was accomplished through factorial experiment. The chemical and physical characterization of the raw material and modified was carried out to prove the accomplished chemical modification. The parameters such as pH, initial anion concentration, adsorbent dosage, adsorption kinetic and isotherm adsorption with modified material were investigated in this study. Adsorption kinetic was also examined in terms of three kinetic models, i.e. pseudo-first-order, pseudo-second-order and intraparticle diffusion model. Pseudo-second-order kinetic model showed a good agreement with the experimental data. Equilibrium data were evaluated by using nonlinear and linear models of Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson, Toth e Temkin equations. It was obtained that experimental data conforms to the Langmuir and Freundlich equations. In order to characterize synthesized material were measurement performed of FTIR, elemental analysis SEM and X-ray. From FTIR analysis, observed that coconut shells species may interact with NH_2 groups coconut shells and the results indicated that coconut shells exhibited potential for application in removal of nitrate, sulfate and phosphate from aqueous solutions.

Keywords: Adsorption, anions, green coconut shell powder.

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	17
2.0	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivo Geral	19
2.2	Objetivos Específicos	20
3.0	ASPECTOS TEÓRICOS	20
3.1	Interações entre ânions	20
3.1.1	Fosfato	21
3.1.2	Nitrato	23
3.1.3	Sulfato	23
3.2	Métodos de remoção de ânions	25
3.3	Resíduos agroindustriais	26
3.4	Uso de resíduos agroindustriais como materiais adsorvente	26
3.5	Cocos nucifera	27
3.6	Quaternização do bagaço de coco verde	28
3.7	Adsorção	29
3.7.1	Isoterma de adsorção	30
3.7.2	Isoterma de Langmuir	31
3.7.3	Isoterma de Freundlich	32
3.7.4	Isoterma de Redlich-Peterson	33
3.7.5	Isoterma de Sips	34
3.7.6	Isoterma de Tempkin	34
3.7.7	Isoterma de Toth	35
3.7.8	Isoterma de BET	35
3.8	Cinéticas de adsorção	37
3.8.1	Modelo de pseudo-primeira ordem	38
3.8.2	Modelo de pseudo-segunda ordem	38
3.8.3	Modelo de difusão intrapartícula	39
3.9	Método de estimação de parâmetros	40
4.0	MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1	Reagentes	43

4.2	Obtenções do pó da casca de coco verde.....	43
4.3	Preparo das soluções.....	44
4.4	Preparação do material adsorvente.....	44
4.5	Adsorção em batelada.....	49
4.5.1	Estudo do efeito do ph.....	49
4.5.2	Isotermas de adsorção.....	49
4.5.3	Estudo da cinética de adsorção.....	49
4.6	Determinações dos ânions.....	50
4.7	Caracterização do material.....	50
4.7.1	Caracterização por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	50
4.7.2	Caracterização por infravermelho (FTIR).....	51
4.7.3	Análise elementar (CHN).....	51
4.7.4	Potencial de carga zero (pcz).....	52
4.7.5	Difração de Raios-X (DRX).....	53
4.7.6	Fluorescência de Raios -X.....	54
5.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	Ensaio de adsorção.....	55
5.1.1	eFEITO da temperatura, pressão e concentração de 3-CHTMA na preparação do material adsorvente.....	55
5.1.2	Representação geométrica e superfície de contorno para os ânions.....	57
5.1.3	Isotermas de adsorção.....	62
5.1.3.1	Isotermas de adsorção BET.....	62
5.1.3.2	Isotermas de adsorção ânions.....	63
5.1.4	Cinética de adsorção.....	74
5.2	Caracterização da biomassa.....	77
5.2.1	Análise elementar (CHN).....	77
5.2.2	Análise de infravermelho (FTIR).....	78
5.2.3	Difração de Raios-X (DRX).....	79
5.2.4	Fluorescência de Raios-X.....	79
5.2.5	Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV).....	80
5.2.6	Potencial de carga zero (PCZ).....	81
6.0	CONCLUSÕES.....	82
7.0	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Padrões de qualidade de água-classe 1-águas doces.....	17
Tabela 2. Coeficiente de atividade para soluções aquosas a 25°C.	21
Tabela 3. Nível trófico	22
Tabela 4. Métodos de remoção de ânions.	25
Tabela 5. Aplicações de resíduo agro industrial como adsorvente.	27
Tabela 6. Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.	32
Tabela 7. Parâmetros para a isoterma de Langmuir.	64
Tabela 8. Parâmetros para a isoterma de Freundlich.	66
Tabela 9. Parâmetros para a isoterma de Redlich-Peterson.	68
Tabela 10. Parâmetros para a isoterma de SIPS.....	69
Tabela 11. Parâmetros para a isoterma de Toth.....	70
Tabela 12. Parâmetros para a isoterma de Tempkin.	71
Tabela 13. Comparativo isotermas de adsorção.....	72
Tabela 14. Cinética de adsorção.....	77
Tabela 15. Análise elementar.....	78

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Distribuição das frações de fósforo em função do pH da solução.....	22
FIGURA 2. Distribuição das frações de sulfato em meio aquoso em função do pH.....	24
FIGURA 3. Isotermas (n versus p/p ₀) do tipo I ao tipo VI.....	37
FIGURA 4. Bagaço de coco triturado e seco.	44
FIGURA 5. Fluxograma de preparação do material adsorvente.	46
FIGURA 6. Gráfico de contorno.	48
FIGURA 7. Gráfico exemplo- potencial de carga zero.	53
FIGURA 8. Diagrama de pareto e gráfico de probabilidade normal para o efeito padronizado dos ânions fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).	56
FIGURA 9. Representação geométrica do experimento fatorial para o fosfato.....	57
FIGURA 10. Representação geométrica do experimento fatorial para o nitrato.	58
FIGURA 11. Representação geométrica do experimento fatorial para o sulfato.....	58
FIGURA 12.. Gráficos de contorno para o fosfato nível alto (A) e nível baixo (B).	59
FIGURA 13. Gráficos de contorno para o sulfato nível baixo (A) e alto (B).	60
FIGURA 14. Gráficos de contorno para o nitrato nível baixo (A) e nível alto (B).	61
FIGURA 15. Isoterma BET de adsorção e dessorção	62
FIGURA 16. Distribuição de diâmetro de poro.	63
FIGURA 17. Gráfico comparativo modelo linear e não linear para isoterma de langmuir. Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).	65
FIGURA 18. Gráfico comparativo modelo linear e não linear para isoterma de freundlich. Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).	67
FIGURA 19. Comparação das isotermas de adsorção entre valor experimental e teórico. Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).	73
FIGURA 20. Gráfico cinética de adsorção. Pseudo primeira ordem (a), pseudo segunda ordem (B), intrapartícula (C) e tempo de contato (D)	76
FIGURA 21. Análise de infravermelho do material bruto e modificado.	78
FIGURA 22. Análise de Raios-X do material bruto.	79
FIGURA 23. Superfície do material bruto e modificado, 60-100 mesh (200x).	80
FIGURA 24. Gráfico de potencial de carga zero.	81

LISTA DE SIMBOLOS E SIGLAS

C₀	Concentração inicial do adsorvato (mg/L)
C_e	Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L)
q_e	Capacidade de adsorção (mg/g)
q_{max}	Capacidade máxima de adsorção (mg/g)
K_L	Constante de Langmuir (L/mg)
K_f	Constante de Freundlich (L/mg)
K_{RP}	Constante de Redlich-Peterson (L/mg)
K_s	Constante de SIPS (L/mg)
K_{Te}	Constante de Tempkin (L/mg)
K_t	Constante de Toth (L/mg)
K_{BET}	Constante de BET (L/mg)
RL	Grau de desenvolvimento do processo de adsorção RL
K₁	Constante de pseudo-primeira ordem (1/ min)
K₂	Constante de pseudo-segunda ordem (g/ mg·min)
q₁	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-primeira ordem (mg/g)
q₂	Capacidade de adsorção teórica de pseudo-segunda ordem(
	mg/g)
Q_{e(exp)}	Capacidade de adsorção experimental (mg/g)
Q_{c(cal)}	Capacidade de adsorção teórica (mg/g)
m_s	Massa do adsorvente em gramas (g)
SSE	Soma do quadrado dos erros
HYBRID	Função erro fracionário híbrido
MPSD	Desvio padrão percentual de Marquardt
ARE	Erro relativo médio
SAE	Erro relativo absoluto
γ	Heterogeneidade do sistema de SIPS
β	Índice d e Redlich-Peterson
A	Constante relacionada ao calor de adsorção de Redlich-Peterson
b	Calor de adsorção de Redlich-Peterson
B	Constante relacionada ao calor de adsorção

T	Temperatura em graus Kelvin
t	tempo
b_T	Constante de Toth
g	Expoente da equação de Toth

1.0 INTRODUÇÃO

Os tratamentos de efluentes apesar de regulados por portarias federais, estaduais e municipais não são eficientes para remoção de poluentes inorgânicos, particularmente para ânions, além do alto custo envolvido para a remoção dos mesmos. Muitos dos ânions são prejudiciais à saúde e ao meio ambiente (USEPA, 2002). Na tabela 1 seguem os padrões de aceitação para consumo humano e de água classe 1 para os ânions estudados

Tabela 1. Padrões de qualidade de água-classe 1-águas doces.

Íons	Portaria SEMACE 154/2002 (VMP1)	Resolução CONAMA 357/2005 (VMP1)
*Fósforo total	-	0,025 mg/L
+Fósforo	-	0,1 mg/L
Nitrato	-	10,0 mg/L
Sulfato total	1000 mg/L	250 mg/L

*(ambiente intermediário, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico)

+ total (ambiente lótico e tributários de ambientes intermediários)
(Resolução CONAMA 357/2005)

(1) Valor máximo permitido.

Ânions como sulfato, nitrato e fosfato podem ser encontrados nos mais diversos efluentes industriais. O sulfato nas águas industriais ocorre através das descargas de esgotos domésticos, degradação de proteínas e efluentes industriais, celulose, farmacêutica. Em águas tratadas o sulfato é proveniente de coagulantes como o sulfato de alumínio, sulfato ferroso e sulfato férrico (Piveli, 2005).

Alguns efluentes industriais também concorrem para as descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal nas águas, como despejos domésticos, despejos industriais, excrementos animais, fertilizantes (Sperlin, 2007). Os esgotos sanitários apresentam, normalmente, de 20 a 85mg-N/L, das quais de 8 a 35mg-

N/L são de nitrogênio orgânico e de 12 a 50 mg-N/L encontram-se na forma amoniacal.

Os compostos de nitrogênio são nutrientes para processos biológicos, e quando descarregados nas águas naturais conjuntamente com o fósforo e outros nutrientes presentes nos despejos, provocam o enriquecimento do meio tornando-o mais fértil e possibilitando o crescimento em maior extensão de algas, processo chamado de eutrofização. Para remoção de nitrogênio podem ser aplicados processos físico-químicos e biológicos, e um dos mais usados é o arraste com ar, porém tem seu uso restrito devido às baixas taxas de aplicação (Piveli, 2005).

O fósforo aparece em águas naturais devido principalmente às descargas de esgotos sanitários. Nestes, os detergentes superfosforados, empregados em larga escala doméstica constituem a principal fonte (15,5% de P_2O_5), além da própria matéria fecal, que é rica em proteínas (Piveli, 2005). Alguns efluentes industriais, como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicos em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, apresentam fósforo em quantidades excessivas. É bem sabido que o controle da eutrofização das águas é de grande relevância para o sistema aquático. Neste contexto, a remoção de fósforo por tratamento terciário é a melhor opção das ETE's, por outro lado o uso de decantador primário para a precipitação pode ser interessante como emprego da precipitação em efluentes de reatores anaeróbios. Entretanto, a remoção de fósforo só é significativa com a aplicação do tratamento físico-químico associado ao biológico. Em muitas regiões do Brasil, a capacidade de diluição dos corpos receptores é bastante baixa devido à estiagem e ocorre grande dificuldade no atendimento aos padrões para o fósforo (Piveli, 2005).

Os setores agroindustriais e de alimentos produzem grandes quantidades de resíduos, tanto líquidos como sólidos. O Brasil conta com uma área plantada de 65 mil ha. de coqueiro anão verde para o consumo da água de coco. Esse hábito crescente acaba por gerar uma elevada quantidade de casca (1,65 bilhões de quilos/ano) tornando a disposição final deste resíduo orgânico um problema para os gestores ambientais (Rosa et al., 2004).

Os resíduos agro-industriais podem apresentar muitos problemas de disposição final e potencial poluente, além de representarem, muitas vezes, perdas de biomassa e de nutrientes de alto valor. Ao contrário do que acontecia no passado, quando resíduos eram dispostos em aterros sanitários ou empregados sem tratamento para ração animal ou adubo, atualmente, conceitos de minimização, recuperação, aproveitamento de subprodutos e bioconversão de resíduos são cada vez mais difundidos e necessários para as cadeias agroindustriais (Laufenberger, 2003). Dentre alguns destes resíduos agroindustriais podemos citar a casca de coco verde, o bagaço da cana de açúcar e o bagaço do pedúnculo do caju.

Recentemente, os estudos com resíduos agroindústrias para remoção de poluentes inorgânicos de efluente aquosos têm se tornado atraentes para os pesquisadores por se tratar de ser barato, simples, além de ser um material natural abundante de baixo custo para o tratamento de efluentes aquosos.

2.0 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um material adsorvente utilizando o resíduo agroindustrial bagaço de coco verde para remoção dos ânions, fosfato, nitrato e sulfato presentes em efluentes.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudo da eficiência do tratamento químico com sal quaternário de amônio no bagaço de coco verde utilizando experimento fatorial através da análise de temperatura, pressão e concentração do agente quaternizante.
- Estudo do efeito de pH, massa de adsorvente, e da cinética de adsorção dos ânions no bagaço de coco verde modificado quimicamente.
- Estudo do mecanismo de adsorção dos ânions envolvidos no processo pelos modelos de Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson, Toth e Tempkin.

3.0 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 Interações entre ânions

A remoção de ânions depende de sua disponibilidade em solução, e de sua solubilidade. O processo de remoção de um ânion do retículo cristalino de um sal envolve interações entre o íon e as moléculas de água. Neste processo, a água forma um dipolo elétrico que interage com o ânion. Dentre os fatores que influenciam nesta interação podemos destacar a carga do íon, o qual a medida que aumenta, proporciona um aumento na sua interação com a molécula de solvente. A solubilidade dos íons é dependente da composição química da solução e do coeficiente de atividade dos íons, o qual esta relacionado com o raio de hidratação e com a força iônica da solução (Harris, 2001), como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2. Coeficiente de atividade para soluções aquosas a 25°C.

Ânion	Carga	Tamanho do íon (α , pm)	Força iônica (m, mM)				
			0,001	0,005	0,010	0,050	0,100
Na ⁺	1	500	0,964	0,928	0,904	0,830	0,790
Cl ⁻	-1	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
NO ₃ ⁻	-1	300	0,964	0,925	0,899	0,805	0,755
SO ₄ ⁻²	-2	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
H ₂ PO ₄ ⁻	-1	500	0,964	0,928	0,904	0,830	0,790
HPO ₄ ⁻²	-2	400	0,867	0,740	0,660	0,445	0,355
PO ₄ ⁻³	-3	400	0,725	0,505	0,395	0,160	0,095

3.1.1 Fosfato

O fosfato está presente em todos os seres vivos e tem um papel fundamental como constituinte das moléculas de DNA e RNA. Os fosfatos também fazem parte das moléculas de ATP e são necessários como fonte de energia para os seres vivos. O fosfato tem sua origem natural a partir do ciclo do fósforo e não inclui uma fase gasosa em seu ciclo, embora pequenas quantidades de ácido fosfórico (H₃PO₄) possam estar presentes na atmosfera, contribuindo em alguns casos com a chuva ácida.

O fósforo se origina a partir de rochas sedimentares que através do intemperismo são carregados para o solo e água. Este elemento pode se apresentar nas águas sob três formas diferentes:

fosfato orgânico - forma em que o fósforo compõe moléculas orgânicas, como a de um detergente, por exemplo.

ortofosfatos - são representados pelos radicais, que se combina com cátions formando sais inorgânicos nas águas.

polifosfatos ou fosfatos condensados - são polímeros de ortofosfatos. No entanto, esta terceira forma não é muito importante nos estudos de controle de

qualidade das águas, porque os polifosfatos sofrem hidrólise se convertendo rapidamente em ortofosfatos nas águas naturais.

Assim como o nitrogênio, o fósforo constitui-se em um dos principais nutrientes para os processos biológicos, ou seja, é um dos chamados macronutrientes, por ser exigido também em grandes quantidades pelas células. O excesso de fósforo em esgotos sanitários e efluentes industriais, por outro lado, conduz a processos de eutrofização das águas naturais. A tabela 3 relaciona o nível trófico de lagos e reservatórios com as concentrações de fósforo total (Piveli, 2005):

Tabela 3. Nível trófico

Nível	Fósforo total (mg/L)	Clorofila (mg/L)
Oligotrófico	<0,010	<2,5
Mesotrófico	0,010-0,035	2,5-8,0
Eutrófico	0,035-0,100	8,0-25,0
Hipereutrófico	>0,100	>25

Os ânions do fosfato estudados no presente trabalho se referem a forma inorgânica: Em solução aquosa as espécies de fósforo se distribuem em função do pH de como mostrado na FIGURA 1.

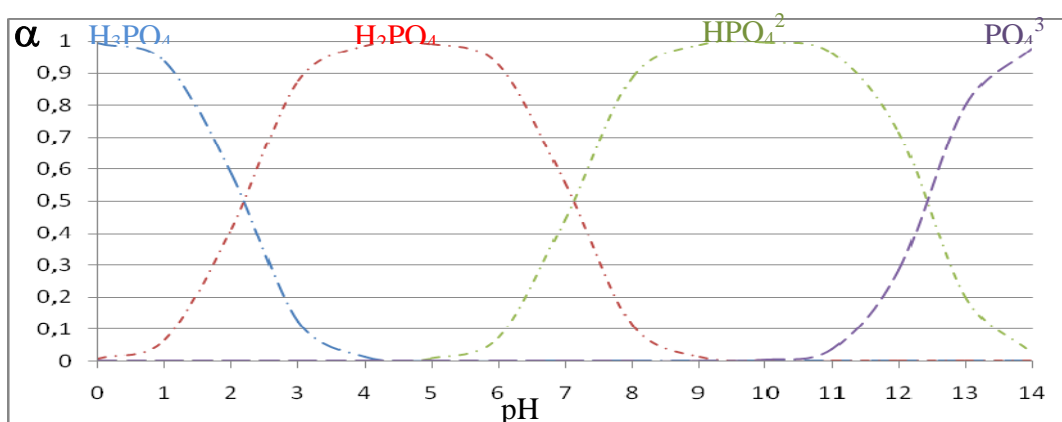
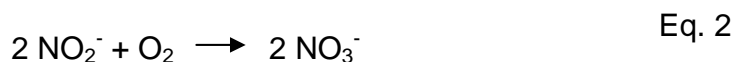
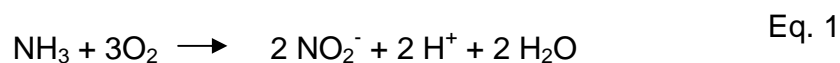


FIGURA 1. Distribuição das frações de fósforo em função do pH da solução.

3.1.2 Nitrato

Nitrato (NO_3^-) faz parte do ciclo do nitrogênio e é encontrado naturalmente no ambiente, é um importante nutriente para as plantas. Do ciclo do nitrogênio temos que compostos nitrogenados de origem orgânica por ação de microorganismos decompositores geram nitrogênio amoniacal (NH_3) e íon amônio (NH_4^+). Nas águas, a origem de nitrato se dá por oxidação da amônia e nitrito pelas bactérias do gênero nitrosomonas e posterior oxidação a nitrato pelas bactérias do gênero nitrobacter, processo conhecido como nitrificação:



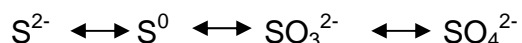
Nitrato pode estar presente tanto em águas superficiais como em águas subterrâneas em consequência de atividades agrícolas e descargas de esgotos domésticos por oxidação de resíduos nitrogenados de homens e animais. O nitrato é de difícil remoção devido a sua alta solubilidade.

A absorção de nitrato por legumes, água ou carnes é rápida e 90% não absorvidos são eliminados pela urina. Em seres humanos 25% do nitrato são recirculados pela saliva, e 20 % são convertidos a nitrito pelas bactérias da boca. O nitrato em concentrações elevada causa a doença metahemoglobinemia. A orientação para o valor de nitrato de 50 mg / litro como nitrato é baseado em estudos comprovados de methaemoglobinaemia em lactentes (WHO, 2003).

3.1.3 Sulfato

O Sulfato, SO_4^{2-} , é um dos ânions inorgânicos mais abundantes da natureza. Ocorre naturalmente em águas subterrâneas devido a dissolução de

solos e rochas como o gesso (CaSO_4) e o sulfato de magnésio (MgSO_4) e pela oxidação de sulfatos (exemplo: pirita, sulfeto de ferro). Na forma de enxofre pode ser encontrado na natureza em quatro estados de oxidação que se transformam entre si:



Em águas tratadas, o sulfato é proveniente do emprego de coagulantes, na forma de sulfato de alumínio, sulfato ferroso e sulfato férrico. Nas águas para o abastecimento industrial, o sulfato provoca incrustações em caldeiras e trocadores de calor. É bastante conhecido o problema da ocorrência da corrosão em coletores de esgoto de concreto, motivada pela presença de sulfato. Em trechos de baixa declividade onde ocorre depósito de matéria orgânica em situação de anaerobiose, as bactérias redutoras de sulfato transformam-no em sulfeto, ocorrendo a exalação de gás sulfídrico (H_2S). Apesar de não ter valores limites de aceitação pela organização mundial de saúde, problemas associados a diarreia relacionados a ingestão de água contendo altos níveis de sulfato têm sido reportados (EPA). A presença de sulfato em águas naturais em concentração acima de 250mg/L causa gosto e contribui para processos de corrosão (WHO, 2003). Em solução aquosa as espécies de sulfato se distribuem em função do pH como mostrado na FIGURA 2.

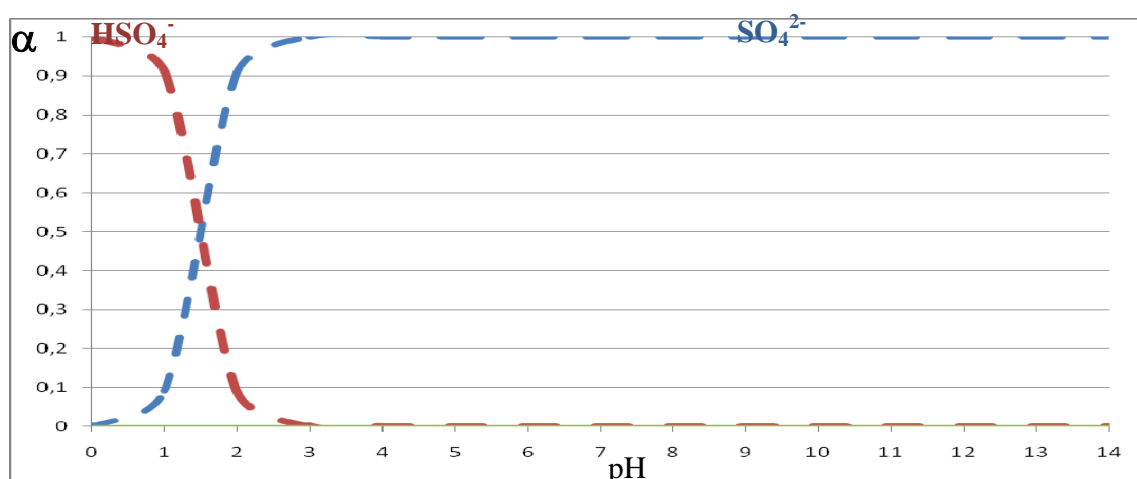


FIGURA 2. Distribuição das frações de sulfato em meio aquoso em função do pH.

3.2 Métodos de remoção de Ânions

Ânions podem ser removidos por processos físicos, químicos, biológicos ou uma associação destes métodos. Os principais métodos para remoção de ânions são mostrados na Tabela 4:

Tabela 4. Métodos de remoção de ânions.

Método	Efluente	%Remoção	Ânion	referência
Precipitação com bário e cálcio	Esgoto doméstico	61,4; 99	Sulfato	(Tavares, 2009)
Precipitação com cálcio	Esgoto doméstico	99	Fosfato	(Song, 2002)
Troca iônica	Água para consumo humano	99,9	Nitrato, sulfato, fosfato	(Vaaramaa, 2003)
Lagoas de estabilização	Esgoto doméstico	30; 35	Nitrato, fosfato	(Sperling, 2006)
técnicas de disposição no solo	Esgoto doméstico	99	Nitrato, fosfato	(Sperling, 2005)
Reator anaeróbio	Esgoto doméstico	50-55	Nitrato, fosfato	(Chernicharo, 1997)
lodos ativados	Esgoto doméstico	96; 93	Nitrato, fosfato	(Sperling, 2002)
Membranas	Esgoto doméstico	-	Nitrato, sulfato, fosfato	(Goha et. Al., 2008)
Fertirrigação	Esgoto doméstico	-	Nitrato, fosfato	(Anami et. al., 2008; Feitosa et. al., 2009)

Os processos de remoção de ânions por precipitação geralmente apresentam baixa eficiência, além disso, geram enormes quantidades de lodo. O processo mais eficiente para a remoção de ânions é osmose reversa e troca iônica, entretanto, são processos de alto custo (United Nations, 2003). Como alternativa surgem os processos biológicos, aeróbios, anaeróbios, anóxicos ou combinados. Contudo, os limites de remoção ainda não são suficientes para impedir a proliferação de algas (METCALF & EDDY, 1991).

3.3 Resíduos agroindustriais

Os resíduos agroindustriais são gerados em grande quantidade como subprodutos de processo industriais, como por exemplo, bagaço da cana de açúcar na produção de álcool, bagaço de coco do beneficiamento do coco, casca de arroz beneficiamento do arroz e bagaço de caju beneficiamento do caju.

Os resíduos agroindustriais referentes a este trabalho são oriundos do bagaço de coco verde (*Cocos nucifera* L). Este resíduo é constituído de ligninocelulósicos que são compostos constituídos basicamente de celulose, lignina e hemicelulose e constituintes menores (Jayaraman, 2003).

A lignina é uma macromolécula tridimensional, amorfa, encontrada nas plantas terrestres, associada a celulose na parede celular, cuja função é de conferir rigidez.

A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é um polímero de cadeia longa composto de um só monômero (glicose). É um dos principais constituintes da parede celular da madeira e de certas fibras vegetais podendo ser obtida por biosíntese por diferentes tipos de microorganismos como, por exemplo, *Acetobacter xylinum* (Klemm ET. Al., 2001).

As hemiceluloses referem-se a uma mistura de polímeros de hexoses, pentoses e ácidos urônicos, que podem ser lineares ou ramificados, amorfos e possuem peso molecular relativamente baixo. As hemiceluloses são divididas em pentosanas e hexosanas com fórmulas gerais $C_5H_8O_4$ e $C_6H_{10}O_5$.

3.4. Uso de resíduos agroindustriais como materiais adsorvente

Os materiais ligninocelulósicos além de apresentarem elevada disponibilidade, são fontes renováveis, biodegradáveis e matéria-prima de baixo custo para a produção de materiais adsorventes para remoção de ânions, metais

pesados, corantes, pesticidas, BTEX, etc. A tabela 5 apresenta uma relação de trabalhos realizados com material de baixo custo de natureza agro-industrial.

Tabela 5. Aplicações de resíduo agro industrial como adsorvente.

Resíduo agroindustrial	Capacidade de adsorção, mg/g	Poluente	Referência
Trigo	22,99	Fosfato	(Klemm et. Al., 2001)
Bagaço de cana de açúcar	19,2	Sulfato	(Xua et. Al., 2009)
Casca de arroz	80,6	Nitrato	(Mulinaria et. Al., 2008)
Bagaço de cana de açúcar	86,8	Nitrato	(Orlando et. Al., 2002)
Folhas e caules de milho	62,7	Fosfato	(Wartelle and Marshall, 2006)
QA 52 (Resina aniônica)	43,7	Fosfato	(Wartelle and Marshall, 2006)
Quitina	156	Sulfato	(Borges, 2002)
Pinho Amarelo	36,65	Fosfato	(Karthikeyan et. al., 2002)

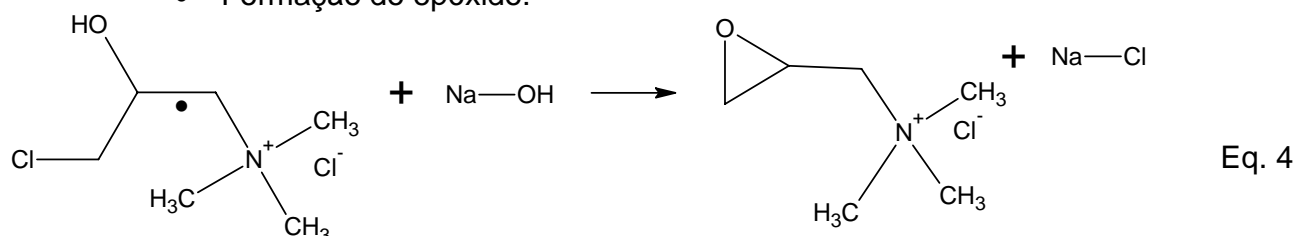
3.5 Cocos Nucifera

A cultura do coqueiro (*Cocos nucifera* L.) é cultivada em aproximadamente 90 países, sendo típica de clima tropical. Tem origem no Sudeste Asiático. Os maiores produtores mundiais são: Filipinas, Indonésia e Índia. No Brasil estima-se um consumo nacional anual da ordem de 70 milhões de litros de água de coco envasada pelas indústrias (Rollemberg, 2006).

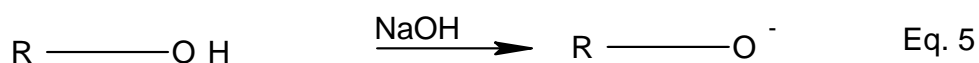
3.6 Quaternização do bagaço de coco verde

Modificações químicas com agentes quaternizantes são bastante discutidas na literatura (Lim et. al., 1992; Simkovic, 1996; Laszlo, 1996; Simkovic et. al., 1996; Simkovic, 1997; Laszlo, 1998; Simkovic, 1999; Geresh et. al., 2000; Hauser, 2001; Orlando, 2002; Xu et.al., 2009). As etapas de quaternização são basicamente (pal et. al., 2005):

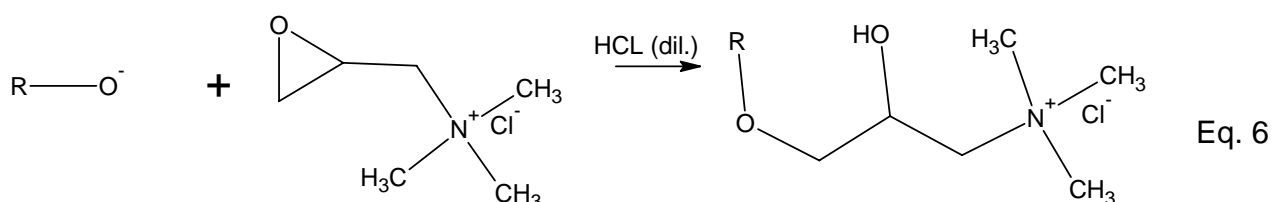
- Formação do epóxido:



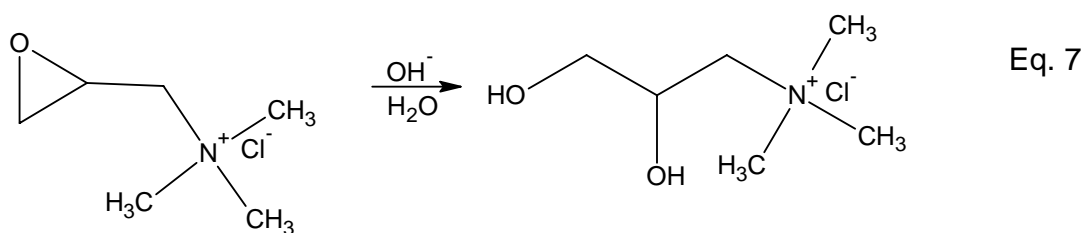
- Reação do material ligninocelulósico com o hidróxido de sódio (FIGURA):



- Reação do epóxido com o material ligninocelulósico (FIGURA):



Dependendo das condições reacionais, uma reação paralela pode ocorrer devido à hidrólise do epóxido como mostrado na eq. 7 (Hauser, 2001). Esta reação pode ser evitada por aplicação de vácuo (Laszlo,1996) nos instantes iniciais da reação, ou submeter à reação com excesso de reagente (Wartelle and Marshall, 2006).



3.7 Adsorção

É um processo que depende de vários fatores tais como: natureza do adsorvente, adsorvato e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem área superficial, tamanho do poro, densidade, grupos funcionais presentes na superfície e hidrofobicidade do material. Por outro lado, a natureza do adsorvato, depende da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez ou basicidade. As condições operacionais incluem, principalmente, temperatura, pH e natureza do solvente.

O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como (Wan et. al., 2007):

1. Contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente;
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão das moléculas do adsorbato nos poros;
4. Adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

A etapa que freqüentemente é a determinante é a etapa 3, principalmente em adsorventes microporosos, como por exemplo, os carvões ativados. Entretanto, segundo Srivastava et.al.2006, em adsorbatos de grande massa molecular e/ou com grupos funcionais com alta carga, a etapa controladora pode ser também a difusão das moléculas da superfície externa até os poros, devido à dificuldade de mobilidade de tais moléculas.

- Quando duas substâncias imiscíveis são postas em contato, sempre ocorre que a concentração de uma substância numa fase é maior na interface do que no seu interior. A esta tendência de acumulação de uma substância sobre a superfície de outra se dá o nome de adsorção. Todos os processos de adsorção são exotérmicos. A adsorção é um processo espontâneo, ocorrendo com diminuição da energia livre superficial (Ciola, 1981). O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com as forças de ligação do adsorvente com o adsorbato:

Adsorção física - não específica rápida e reversível, predominam forças intermoleculares do tipo Van Der Waals, e baixos calores de adsorção.

Adsorção química - específica irreversível e formação de ligações químicas, calores de adsorção freqüentemente acima de 20 kcal/mol.

3.7.1 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são modelos matemáticos utilizados para tentar descrever o comportamento de dados experimentais de adsorção quando se atinge o equilíbrio.

Para se calcular a quantidade de adsorbato adsorvido na superfície do adsorvente, utiliza-se a expressão:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{W} \quad \text{Eq. 8}$$

Onde, q_e é a capacidade de adsorção (mg/g), C_0 e C_e são as concentrações (mg/L) do soluto na solução inicial e em equilíbrio, V é o volume da solução (L) e W a massa do adsorvente (g). Existem vários modelos de isotermas de adsorção,

dentre eles, Langmuir, Freundlich, SIPS, Redlich-Peterson, Tempkin, Toth, BET, etc.

3.7.2 Isotherma de Langmuir

O modelo de Langmuir é um dos modelos mais utilizados para representação de processos de adsorção, este modelo foi inicialmente concebido por Langmuir para representar o estudo de adsorção de gases em sólidos (Langmuir, 1916) este modelo assume que:

Existe um número definido de sítios.

Os sítios têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras.

A adsorção ocorre em uma monocamada.

Cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida.

Originalmente baseada na cinética, é termodinamicamente consistente e se reduz a lei de Henry a baixas pressões.

A equação geral que representa a isoterma de Langmuir é:

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde, q_e quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); q_{max} capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e K_L constante de equilíbrio (L/mg).

A Equação 9 é freqüentemente rearranjada para a forma linear, para se determinar os valores de K_L e q_{max} graficamente na forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{q_{max} K_L} \quad \text{Eq. 10}$$

A representação gráfica de C_e/q_e versus C_e é uma função linear, cuja inclinação é igual a $1/q_{max}$ e a intersecção com o eixo C_e/q_e é igual a $(1/q_{max}K_L)$.

Um indicativo muito usado no modelo de Langmuir correspondente ao grau de desenvolvimento do processo de adsorção é o valor de RL, o qual é calculado utilizando-se os resultados obtidos de q_{max} e K_L da Equação 10. O valor de RL é obtido através da Equação 11. A Tabela 6 mostra os limites de valores para RL no processo de adsorção.

$$RL = \frac{1}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Eq. 11}$$

Tabela 6. Valores limites de RL para o comportamento do processo de adsorção.

RL	Processo de adsorção
>1	Não favorável
=1	Linear
0<RL<1	Favorável
=0	Irreversível

3.7.3 Isoterma de Freundlich

A isoterma de adsorção de Freundlich é um modelo empírico que pode ser aplicado à sorção não ideal em superfícies heterogêneas, não se reduz a lei de Henry a baixas concentrações (Ho, 2002). O modelo também prediz que a adsorção ocorre em multicamadas e pode ser expressa pela seguinte expressão:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. 12}$$

Onde, q_e quantidade de soluto adsorvido (mg/g), C_e concentração de equilíbrio em solução (mg/L), $1/n$ Constante de Freundlich, K_f constante de adsorção de Freundlich (L/mg). Os valores de $1/n$ e K_f representam a intensidade da adsorção e capacidade de adsorção do adsorvente. A constante $1/n$ tem valor entre 0 e 1 e está relacionada a heterogeneidade da superfície. Quanto mais próxima de 0, mais heterogênea é a superfície. O valor de n deve ser sempre maior do que 1 e quando se encontrar no intervalo entre 2 e 10 indica que o processo de adsorção é favorável (Ortiz et. al., 2003).

A Equação 12 é freqüentemente utilizada na forma linear, aplicando logaritmo em ambos os lados da equação têm-se:

$$\text{Log}q_e = \text{Log}K_f + \frac{1}{n}\text{Log}C_e \quad \text{Eq. 13}$$

3.7.4 Isoterma de Redlich-Peterson

A equação de Redlich-Peterson é uma equação empírica de três parâmetros que pode ser utilizada para representar equilíbrio de adsorção em uma larga faixa de concentração. A equação de Redlich-Peterson pode ser representada por:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{\beta}} \quad \text{Eq. 14}$$

Onde β é o expoente da equação de Redlich-Peterson, quando $\beta=1$ a equação se reduz a Langmuir, e quando $\beta=0$ se reduz a lei de Henry (Redlich and Peterson,

1959). Esta equação se reduz a uma forma de Freundlich para altas concentrações.

3.7.5 Isoterma de SIPS

Em 1948 Sips propôs uma isoterma no qual a quantidade adsorvida é limitada para altas concentrações diferindo da isoterma de Freundlich que a quantidade adsorvida aumenta com o aumento da concentração. A equação de Sips é similar a de Langmuir exceto pelo parâmetro γ , quando unitário torna-se igual à expressão de Langmuir, o parâmetro representa a heterogeneidade do sistema.

$$q_e = q_{m\acute{a}x} \frac{(K_s C_e)^\gamma}{1 + (K_s C_e)^\gamma}. \quad \text{Eq. 15}$$

Onde, q_e quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g); $q_{m\acute{a}x}$ capacidade máxima de adsorção (mg/g); C_e concentração no equilíbrio (mg/L) e K_s constante de equilíbrio (L/mg).

3.7.6 Isoterma de Tempkin

Tempkin e Pyzhev consideraram efeitos de algumas interações indiretas adsorbato/adsorbato nas isotermas de adsorção, sugere que por causa destas interações o calor de adsorção de todas as moléculas decai linearmente com a cobertura. A isoterma de Tempkin pode ser representada pela seguinte equação:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e). \quad \text{Eq. 16}$$

A equação pode ser expressa na sua forma linear:

Eq. 17

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e,$$

Onde:

Eq. 18

$$B = \frac{RT}{b}.$$

Os dados de adsorção podem ser analisados plotando-se q_e versus $\ln C_e$ para determinar as constantes A e B. A constante B está relacionada ao calor de adsorção.

3.7.7 Isoterma de Toth

A isoterma de Toth é derivada da teoria potencial e é aplicada a adsorção heterogênea. Assume uma distribuição de energia quase-Gaussiana. Muitos sítios de energia têm energia de adsorção menor do que o pico máximo de energia. A equação de Toth pode ser representada por:

$$Q = \frac{qmáxb_T C_e}{[1 + (b_T C_e)^g]^{1/g}} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde $qmáx$ é a capacidade máxima de adsorção em mg/g, b_T é uma constante da isoterma de Toth e g é o expoente da isoterma de Toth.

3.7.8 Isoterma de BET

A teoria de Brunauer, Emmett e Teller (1938) é uma extensão dos fundamentos da teoria de Langmuir para permitir uma adsorção maior, para a formação de duas ou mais camadas na superfície. A teoria leva em consideração

que as forças envolvidas na adsorção física são similares àquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van Der Waals e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sob a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada por:

$$qe = \frac{BC_e Q_{BET}}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad \text{Eq. 20}$$

Onde C_s (mol/L) é a concentração de saturação de um adsorbato; B é uma constante relacionada à energia de interação com a superfície e Q_{BET} (mol/ g) é a capacidade máxima de adsorção do adsorbato na formação de monocamada. Através do formato da isoterma de BET é possível obter informações como área específica e estrutura porosa do material. (Teixeira et. al, 2001), as isotermas são obtidas por adsorção não específica com nitrogênio, onde o objetivo é expressar a quantidade de gás adsorvida pelo seu volume V_a em condição padrão de temperatura e pressão (0°C e 760 torr), enquanto que a pressão é expressa pela pressão relativa P/P_0 , ou seja, a relação entre a pressão de trabalho e a pressão de vapor do gás na temperatura utilizada. As isotermas de BET podem assumir os formatos conforme FIGURA 3.

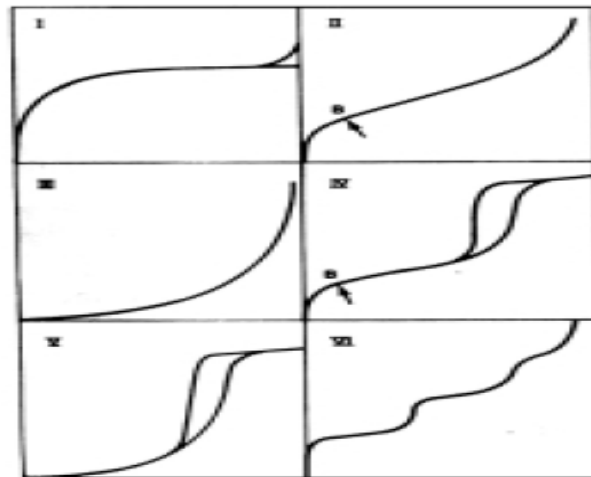


FIGURA 3. Isothermas (n versus P/P_0) do tipo I ao tipo VI (Gregg, 1982).

A isoterma do tipo I é característica de sólidos com micro porosidade. As isothermas do tipo II e IV são típicas de sólidos não porosos e de sólidos com poros razoavelmente grandes, respectivamente. As isothermas do tipo III e V são características de sistemas onde as moléculas do adsorvato apresentam maior interação entre si do que com o sólido. Estes dois últimos tipos não são de interesse para a análise da estrutura porosa. A isoterma do tipo VI é obtida através da adsorção do gás por um sólido não poroso de superfície quase uniforme,

3.8 Cinéticas de adsorção

Estudos de equilíbrio de adsorção são importantes para determinar a eficiência de adsorção. É necessário também para identificar o tipo de mecanismo envolvido no processo de adsorção. O estudo de cinética de adsorção é importante ainda para identificação da etapa que controla o processo de adsorção e as condições ótimas para ensaio de batelada. Os modelos mais usados são os de pseudo - primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intraparticular.

3.8.1 Modelo de pseudo-primeira ordem

A expressão de taxa de primeira ordem de Lagergren é baseada na capacidade do sólido sendo expressa por:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq. 21}$$

Integrando a Equação 21 com as condições de contorno $t = 0, q_t = 0$ até $t=t, q_t = q_t$ obtém-se:

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq. 22}$$

A equação pode ser escrita na forma não linear:

$$q = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Eq. 23}$$

A formação de uma linha reta no gráfico $\log(q_e - q_t)$ contra t , sugere a possível aplicação deste modelo cinético.

3.8.2 Modelo de pseudo-segunda ordem

O modelo de pseudo-segunda ordem é derivado da capacidade de sorção do sólido e é expressa (Febrianto, 2009):

$$\frac{dq_t}{dq_t} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq. 24}$$

Onde, k_2 é a constante de velocidade de reação de pseudo-segunda ordem [(g/(mg.min))].

Integrando a Equação 24 com as condições de contorno $t = 0, q_t = 0$, até $t = t$, $q_t = q_t$, temos:

$$\left(\frac{1}{q_e - q_t}\right) = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \text{Eq. 25}$$

Esta equação pode ser rearranjada para a sua forma linear:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad \text{Eq. 26}$$

3.8.3 Modelo de difusão intrapartícula

No modelo de difusão intrapartícula a cinética de adsorção é controlada por vários fatores incluindo os seguintes:

- Transferência da solução para a superfície do filme arredor da partícula.
- Difusão do filme para a superfície do sorvente (difusão externa).
- Difusão da superfície para os sítios intraparticular (difusão intraparticular).

O modelo de difusão intrapartícula é expresso pela a seguinte equação cinética:

$$q_t = K_f \times t^{0,5} \quad \text{Eq. 27}$$

Onde, q_t é capacidade individual num determinado tempo, K_f é a constante de difusão intrapartícula e t o tempo em minutos.

A difusão intrapartícula ocorre quando o gráfico q versus $t^{1/2}$ é linear e passa pela origem.

3.9 Método de estimação de parâmetros

O método mais comum de determinação de parâmetros de isotermas é usando regressão linear através de variáveis transformadas, a qualidade do modelo dos dados experimentais é dada pela magnitude do coeficiente de correlação para a regressão. Quanto mais próximo da unidade melhor é a qualidade do modelo. Por definição um modelo de regressão é não linear se pelo menos um de seus parâmetros aparece na forma não-linear. Um modelo de regressão não linear é considerado “intrinsecamente linear” se este pode ser reduzido a um modelo linear por meio de uma reparametrização apropriada. O inconveniente de uma transformação é que, além do parâmetro perder sua interpretação intrínseca, pode-se alterar a estrutura e distribuição do erro, ou seja, se os erros do modelo original satisfazem as suposições usuais de normalidade, independência e homogeneidade da variância, os erros do novo modelo, em geral, não satisfazem tais suposições: Linearização de dados transformados implica em alteração de erros estruturais e podem violar as suposições de variância e normalidade do método dos mínimos quadrados.

Como alternativa, otimizações não lineares podem ser usadas para estimação de parâmetros (Mazucheli, 2002). Os algoritmos mais usados são baseados no método de Gauss-Newton e Levenberg-Marquadt (Mazucheli, 2002). A determinação dos parâmetros das isotermas por regressão não-linear pode ser realizada por compiladores como, Fortran, C++, estes programas necessitam de conhecimento prévio de programação tornando-se difícil seu uso, por outro lado, alguns programas como, Origin e Excel, carregam em suas bibliotecas pacotes computacionais que possibilitam análises de regressão não linear, no Excel esta análise é realizada através da ferramenta Solver. No presente trabalho será utilizado o Excel. O uso do programa Excel torna-se fácil devido ao manuseio de planilhas eletrônicas serem bastante difundido. Dentre algumas desvantagens deste método, podemos citar, que para um grande número de parâmetros o Solver pode demorar a realizar os cálculos, a sensibilidade do método depende do valor

inicial adotado, valores inapropriados podem levar o processo de iteração para um caminho errado (Brown, 2001). Estimação de parâmetros por análise de regressão utilizando o Solver do Excel, pode fornecer parâmetros com acurácia maior do que os encontrados com outros pacotes de softwares, como Origin e Clampfit. Alguma diferença nos valores estimados podem aparecer devido aos programas utilizarem métodos de iteração diferentes (Brown, 2006). Análise de regressão em exemplos para cromatografia, eletroquímica e espectroscopia, também tem fornecido bons modelos matemáticos dos dados experimentais (Walsh et. al., 1995).

O procedimento de otimização requer que seja definida uma função erro para evolução do modelo. Neste estudo cinco funções erros diferentes foram examinadas e em cada caso os parâmetros foram determinados por minimização das funções erros usando planilhas do Microsoft Excel.

Funções erro utilizadas:

Soma do quadrado dos erros (SSE). É o mais usado na literatura, mas é o que tem o maior drawback. SSE fornece o melhor modelo para dados de altas concentrações e o quadrado do erro aumenta com o aumento da concentração (Gunay, 2007).

$$\cdot \sum_{i=1}^p (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2 \quad \text{Eq. 28}$$

Função erro fracionário híbrido (HYBRID) (Ho, 2002) fornece o melhor modelo para baixas concentrações. Um termo do número de graus de liberdade foi incluído onde P é o número de pontos e n é o número de parâmetros da isoterma.

$$\cdot \frac{100}{P-n} \sum_{i=1}^p \left[\frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})}{q_{e,exp}} \right]^2 \quad \text{Eq. 29}$$

Desvio padrão percentual de Marquardt (MPSD) é similar a função distribuição erro médio geométrico no qual foi modificado para o número de graus de liberdade do sistema (Allen et. al., 2004):

$$\cdot \sum_{i=1}^p \left(\frac{qe, \text{exp} - qe, \text{cal}}{qe, \text{exp}} \right)^2 \quad \text{Eq. 30}$$

Erro Relativo médio (ARE)

$$\sum_{i=1}^p \left| \frac{qe, \text{exp} - qe, \text{cal}}{qe, \text{exp}} \right| \quad \text{Eq. 31}$$

Soma do erro absoluto (SAE)

$$\cdot \sum_{i=1}^p |qe, \text{med} - qe, \text{cal}|_i \quad \text{Eq. 32}$$

Cálculo da soma do erro normalizado

Segue abaixo o método de cálculo para a soma do erro normalizado (Ho, 2002; Allen, 2003):

- 1) Selecionar uma isoterma e uma função erro e determine os parâmetros da isoterma por minimização desta função erro para os parâmetros setados;
- 2) Determinar o valor para todas as outras funções erros para aquele parâmetro encontrado em (1);

Para cada função erro repita as etapas (1) e (2);

Para cada erro medido, efetue a normalização por divisão do valor do erro pelo maior valor de erro obtido para aquela função.

Para obtenção do erro normalizado efetue a soma de todos os erros calculados para aquele parâmetro após a normalização.

O parâmetro que obtiver a menor soma dos erros normalizados será considerado o ótimo para aquela isoterma.

4.0 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes

Foram utilizadas soluções estoque de 2000 mg/L de ânions inorgânicos que foram preparados a partir de seus respectivos sais: NaNO_3 , $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 (MERCK, São Paulo, Brasil). Ácido clorídrico 0,1 M (VETEC), hidróxido de sódio 0,1M e 50% (m/v), (VETEC). Solução tampão de citrato de sódio (VETEC) e ácido cítrico em pH 2 (VETEC). Utilizou-se água ultra pura no preparo de todas as soluções.

4.2 Obtenções do pó da casca de coco verde

O pó da casca de coco verde (*Cocos nucifera*) foi fornecido pela Embrapa Agroindústria Tropical-CE (EMBRAPA/CE). As cascas de coco verde foram passadas em um dilacerador (tritador com facas de corte e martelos desintegradores) para obtenção das fibras. Em seguida as fibras obtidas foram prensadas em uma prensa "PRH" (prensa de rolos horizontais), para retirar o excesso de umidade e levadas a um moinho dotado de peneiras para obtenção de

duas frações: pó e fibra. Logo depois, o pó obtido foi lavado e posto para secar à temperatura ambiente (Carrijo *et al.*, 2002).

O material seco utilizado para o desenvolvimento do trabalho é mostrado na FIGURA 4.

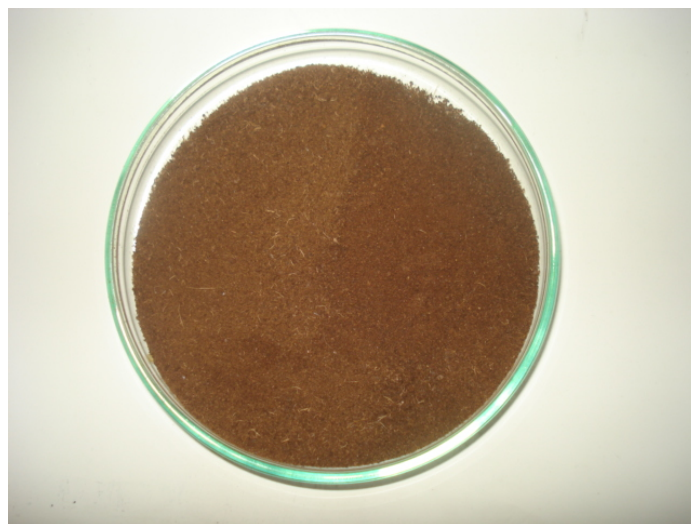


FIGURA 4. Bagaço de coco triturado e seco.

4.3 Preparo das soluções

A partir da solução estoque de 2000 mg/L dos anions (nitrato, sulfato e fosfato) estudados foi preparada uma solução padrão multielementar (20 mg/L) em pH 7,0 para o estudo de adsorção em batelada.

4.4 Preparação do material adsorvente

Um sal quaternário de amônio, cloreto de 3-cloro -2-hidroxipropiltrimetilamônio (QUAT 188, Down Chemical), foi adicionado ao material

ligninocelulósico. O material foi inicialmente pré-tratado com solução de cloreto de sódio e carbonato de sódio 1% por duas horas, em seguida foi lavado com água destilada e secado na estufa a 60°C (Laszlo, 1996). Tratamentos com soluções básicas em materiais ligninocelulósicos auxiliam na remoção de compostos orgânicos solúveis (Nghah, 2008).

Após o pré tratamento o material, seguiu-se as seguintes etapas de preparação através de um experimento fatorial de 3 fatores, onde os fatores, concentração do agente quaternizante (C), temperatura (T), pressão (P), cada um com dois níveis:

Concentração do Agente quaternizante (C):

C1: o material foi colocado em contato com NaOH por 30 min e em seguida foi adicionado o agente quaternizante QUAT 188 69% na proporção 1,25mL de NaOH, 1,0 mL do agente quaternizante, para cada grama de bagaço.

C2: o material foi colocado em contato com NaOH por 30 min e em seguida foi adicionado o agente quaternizante QUAT 188 69% na proporção 2,5mL de NaOH, 2,0 mL do agente quaternizante, para cada grama de bagaço.

Temperatura de quaternização (T):

T1: tratamento na estufa a 60°C por três horas.

T2: tratamento na estufa a 80°C por três horas.

Pressão durante a quaternização (P):

P1: tratamento na estufa a vácuo 720mmHg.

P2: tratamento na estufa a vácuo 760mmHg.

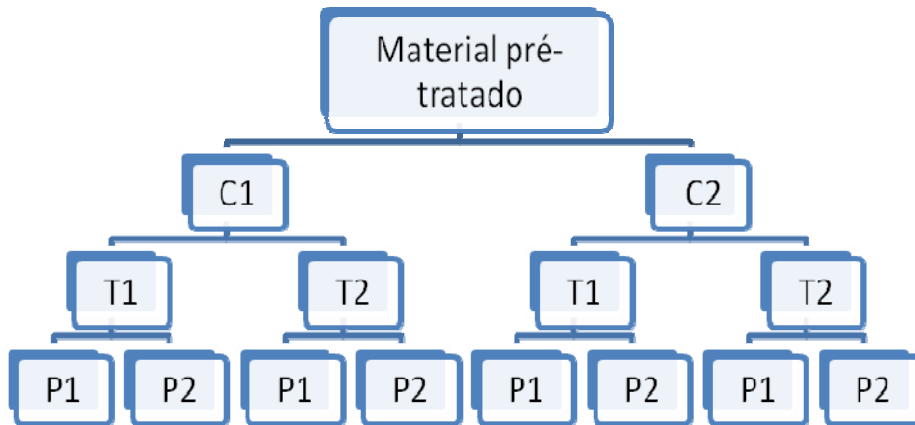


FIGURA 5. Fluxograma de preparação do material adsorvente.

Após a 4ª etapa todas as frações tratadas foram lavadas com água destilada até teste de cloreto negativo e secadas em estufa a 60°C. A interpretação geométrica deste planejamento é um cubo, com as oito rodadas formando os vértices do cubo (Montgomery, 2004). O planejamento teve como resposta três efeitos principais, C, T, P, junto com três interações de dois fatores, CT, CP, TP e uma interação de três fatores. O modelo completo pode ser escrito como:

$$Y = \mu + C + T + P + CT + CP + TP + CTP + \varepsilon \quad \text{Eq. 33}$$

Onde μ é a média geral, e ε é o termo erro aleatório com NID $(0; s^2)$. As letras minúsculas c, t, p, ct, cp, tp, ctp, representam o total das n replicações em cada uma das oito rodadas do planejamento, neste trabalho n é igual a 3.

Os efeitos principais podem ser estimados por:

$$C = \bar{y}C^+ - yC^- = \frac{1}{4n} [c + ct + cp + ctp - t - p - tp - (1)] \quad \text{Eq. 34}$$

$$T = \bar{y}T^+ - yT^- = \frac{1}{4n}[t + tc + tp + ctp - c - p - cp - (1)] \quad \text{Eq. 35}$$

$$P = \bar{y}P^+ - yP^- = \frac{1}{4n}[p + tp + cp + ctp - t - c - ct - (1)] \quad \text{Eq. 36}$$

Onde os termos com o sobrescrito + e - são os efeitos para nível alto e nível baixo.

Os efeitos de interação de dois fatores podem ser estimados por:

$$CT = \frac{1}{4n}[ct + (1) + ctp + p - c - t - cp - tp] \quad \text{Eq. 37}$$

$$CP = \frac{1}{4n}[cp + (1) + ctp + t - c - p - ct - tp] \quad \text{Eq. 38}$$

$$TP = \frac{1}{4n}[tp + (1) + ctp + c - p - t - ct - cp] \quad \text{Eq. 39}$$

O efeito de interação de três fatores pode ser calculado por:

$$CTP = \frac{1}{4n}[ctp - ct - cp - tp + c + t + p - (1)] \quad \text{Eq. 40}$$

Foram calculadas as razões F para os efeitos principais, interações de fatores e interações de três fatores. Usou-se também teste t para testar a significância de cada termo individual do modelo. Neste sistema (gráficos de contorno bidimensional) os valores para duas variáveis são representados nos eixos x e y, enquanto os valores para uma terceira variável são representados por regiões sombreadas, chamadas contornos. Um gráfico de contorno é como um mapa topográfico em que os valores de x, y e z são plotados em vez da longitude, latitude e altitude (FIGURA 6). Estes gráficos são obtidos pela projeção do gráfico de superfície de resposta.

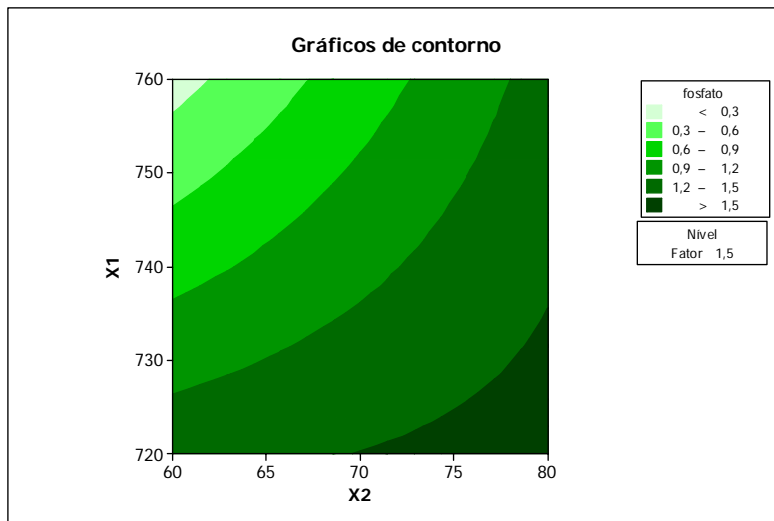


FIGURA 6. Gráfico de contorno.

Neste trabalho foram gerados gráficos de probabilidade normal para avaliar as estimativas dos efeitos. Se nenhum dos efeitos é significativo, então as estimativas se comportarão como uma amostra aleatória extraída de uma distribuição normal com média zero. Os efeitos plotados se localizarão ao longo da reta. Os efeitos que não se localizarem sobre a reta são de fatores significantes. Foram gerados diagramas de Pareto para os efeitos, com o objetivo de identificar os efeitos principais. Diagrama de Pareto é um histograma classificado onde os efeitos principais são ordenados em ordem crescente.

4.5 Adsorção em batelada

4.5.1 Estudo do efeito do pH

Foi realizado um estudo de PCZ onde se encontrou o pH 2,0 como ideal para realização dos ensaios de adsorção, o material adsorvente foi então tamponado com tampão citrato de sódio/ácido cítrico em pH 2,0. O pH das soluções de ânions foi medido em 3, 6, 6,5 e 10,0 para nitrato, sulfato e fosfato respectivamente.

4.5.2 Isotermas de adsorção

Para estudo das isotermas foi utilizada 0,1g do adsorvente em 10 ml de solução, experimento foi realizado em triplicata, sob agitação, temperatura ambiente, pH 2,0. Após tamponamento com citrato de sódio/ácido cítrico, o efeito da concentração inicial foi estudado em volume de solução de 10 ml na concentração dos ânions de 1000, 800, 700, 600, 500, 400 mg/L.

4.5.3 Estudo da cinética de adsorção

O estudo da cinética de adsorção foi realizado com solução monoelementar de cada ânion na concentração de 1000mg/L da solução, em 100 ml de solução, temperatura ambiente, massa do adsorvente 0,5g em pH 7,0.

4.6 Determinações dos ânions

A determinação da concentração dos ânions foi realizada em um cromatógrafo de íons (modelo IC3000 DIONEX), coluna AS18 (4x250mm), pré-coluna AG18 (4x50mm), eluente de KOH, temperatura da coluna de 30°C, pressão de 1917 psi, detector de condutividade elétrica com supressão.

4.7 Caracterização do material

4.7.1 Caracterização por Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

Foi realizada caracterização da superfície do material adsorvente através da técnica de microscopia eletrônico de varredura (MEV) modelo Vega XMU (Tecsán USA, Inc.); no qual utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional. Os aparelhos modernos permitem aumentos de 300.000 vezes ou mais, para a maior parte de materiais sólidos, conservando a profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas.

O MEV pode fornecer informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras. Devido à necessidade de interação do feixe eletrônico com a amostra, alguns elétrons são absorvidos pela amostra que deve conduzi-los para o fio terra, por isso, é preciso que as amostras sejam condutoras. Caso isto não ocorra, é possível torná-las condutoras através de vários processos físicos como evaporação ou a deposição de íons (sputtering). Outro motivo para o recobrimento das amostras, é que as camadas depositadas podem melhorar o nível de emissão de elétrons, pois

emitem mais elétrons que o material da amostra, facilitando a construção da imagem. Geralmente o mais utilizado é o recobrimento por deposição de íons metálicos de ouro (Au), liga de ouro-paládio (Au-Pd) ou platina (Pt), entre outros. O revestimento com carbono é usado para recobrir regiões da superfície em que os átomos de ouro não têm cobertura efetiva, uma vez que são átomos maiores; ou ainda, quando não é desejada a incorporação de átomos na superfície como, por exemplo, para análise por raios-X para determinação de ouro ou elemento próximo a ele na tabela periódica (David et. al., 2007). As análises de MEV foram realizadas pelo laboratório de eletroquímica da Universidade Federal do Ceará.

4.7.2 Caracterização por infravermelho (FTIR)

Os grupos funcionais presentes no adsorvente foram determinados por espectroscopia de infravermelho. A radiação infravermelha se refere àquela do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e a região de microondas. As regiões do infravermelho da presente técnica situam-se no comprimento de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, comprimento no qual ocorre mudança nas energias vibracionais e rotacionais das moléculas gerando um espectro (Silvenstein, 1991) As análises espectroscópicas foram realizadas em um Espectrofotômetro de Infravermelho (aparelho FTIR Prestige da Shimatzu) no Laboratório de Química Bioinorgânica da Universidade Federal do Ceará.

4.7.3 Análise elementar (CHN)

O analisador CHN é um método baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte os elementos em moléculas gasosas. Os produtos obtidos são CO_2 , H_2O e N_2 . A amostra é oxidada em uma atmosfera de

oxigênio puro usando reagentes clássicos e os elementos como os halogênios e enxofre são removidos por reagentes na zona de combustão. Os gases resultantes são homogeneizados, despressurizados e posteriormente separados através de colunas específicas. A detecção é feita em função da condutividade térmica e convertidos, por cálculos estequiométricos, em porcentagens de C, H, e N na amostra. A análise elementar foi realizada num analisador Perkim Elmer, modelo 2400 série II na Central de Análises Químicas da Universidade de São Paulo.

4.7.4 Potencial de carga zero (PCZ)

Devido ao desconhecimento dos grupos funcionais superficiais dos materiais adsorventes, obtidos de resíduos agroindustriais ou naturais, os mecanismos de adsorção tornam-se complexos para interpretação. O estudo do pH nos processos de adsorção são importantes, devido aos grupos funcionais superficiais terem uma variação com o pH, esta variação determina que carga se formará na superfície do adsorvente. A escolha do pH ideal para o processo de adsorção dependerá qual a carga do material a ser adsorvido. O potencial de carga zero é o potencial no qual a carga superficial do adsorvente é nula (Fiol et. al., 2009). Para valores de pH abaixo do potencial de carga zero, o material terá um comportamento de cargas superficiais carregadas positivamente, e para valores de pH acima do potencial de carga zero o material terá cargas superficiais negativas. Existem vários métodos para a determinação do potencial de carga zero (Fiol, 2009; Bourikas, 2005; Vakros et. al., 2002) entre eles, titulação potenciométrica das massas, titulação das massas, e a técnica de imersão.

Para o presente trabalho foi utilizado o método da titulação potenciométrica das massas, que consiste na pesagem de uma massa do adsorvente, colocá-la em contato com uma solução 0,03M de KNO_3 , agitar por 24 horas, adicionar KOH para desprotonar a superfície dos sítios ativos e titular a amostra com HNO_3 0,1M.

O mesmo deve ser realizado para o branco. Plotar as curvas pH versus volume de solução de HNO_3 , sobrepor as curvas e o ponto de intersecção é o potencial de carga zero como mostrado na FIGURA 7 .

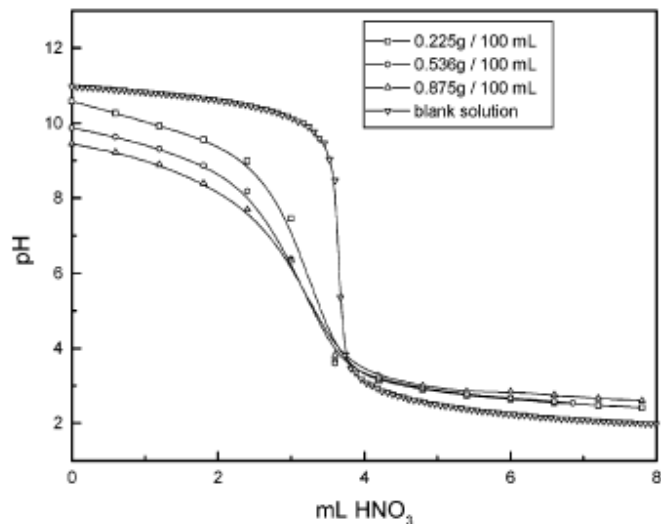


FIGURA 7. Gráfico exemplo- potencial de carga zero.

4.7.5 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras do bagaço de coco verde bruto e tratado foram analisados em um Difratorômetro para amostras policristalinas modelo DMAXB fabricado pela Rigaku (Japão) constituído de um gerador de raios-X com potência máxima de 2kW.

4.7.6 Fluorescência de Raios -X

As análises de fluorescência foram realizadas em um Espectrômetro de Fluorescência de Raios - X ZSXMini II fabricado pela Rigaku (Japão) para quantificação de elementos presentes na composição química do bagaço de coco.

5.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio De Adsorção

5.1.1 Efeito da temperatura, pressão e concentração de 3-CHTMA na preparação do material adsorvente.

Foram gerados gráficos de probabilidade normal para avaliar as estimativas dos efeitos. Os efeitos plotados se localizarão ao longo da reta. Os efeitos que não se localizarem sobre a reta são de fatores significantes. Foram gerados diagramas de Pareto para os efeitos, com o objetivo de identificar os efeitos principais. Diagrama de Pareto é um histograma classificado onde os efeitos principais são ordenados em ordem crescente.

Dentre os fatores estudados para adsorção de fosfato, ao nível de confiança de 95%, os efeitos de pressão e temperatura foram os que mais contribuíram para a eficiência na preparação do material. Os diagramas de Pareto do efeito padronizado para os ânions são mostrados nas figuras 8 (A), 8(B) e 8(C). Nestas podemos observar que o efeito da concentração não é significativo quando sozinho, mas quando associado com a variação de efeito, temperatura ou pressão aumenta a eficiência de preparação do material. Também os resultados indicam que o aumento no grau de quaternização do material com o aumento de temperatura favorece um processo endotérmico. Estes resultados são concordantes com os obtidos por Linda et. al, 2006, estudando resíduos agroindustriais de baixo custo. O aumento no grau de quaternização do material com a redução de pressão, nas condições da reação, é favorecido pela formação do epóxido devido a remoção de água (ver equação 7) por causa do vácuo. É possível visualizar os efeitos significativos nos gráficos de probabilidade normal

mostrados nas Figuras 8 (A), 8(B) e 8(C), onde quanto mais próximo os efeitos estiverem da reta normal, menos significativo serão.

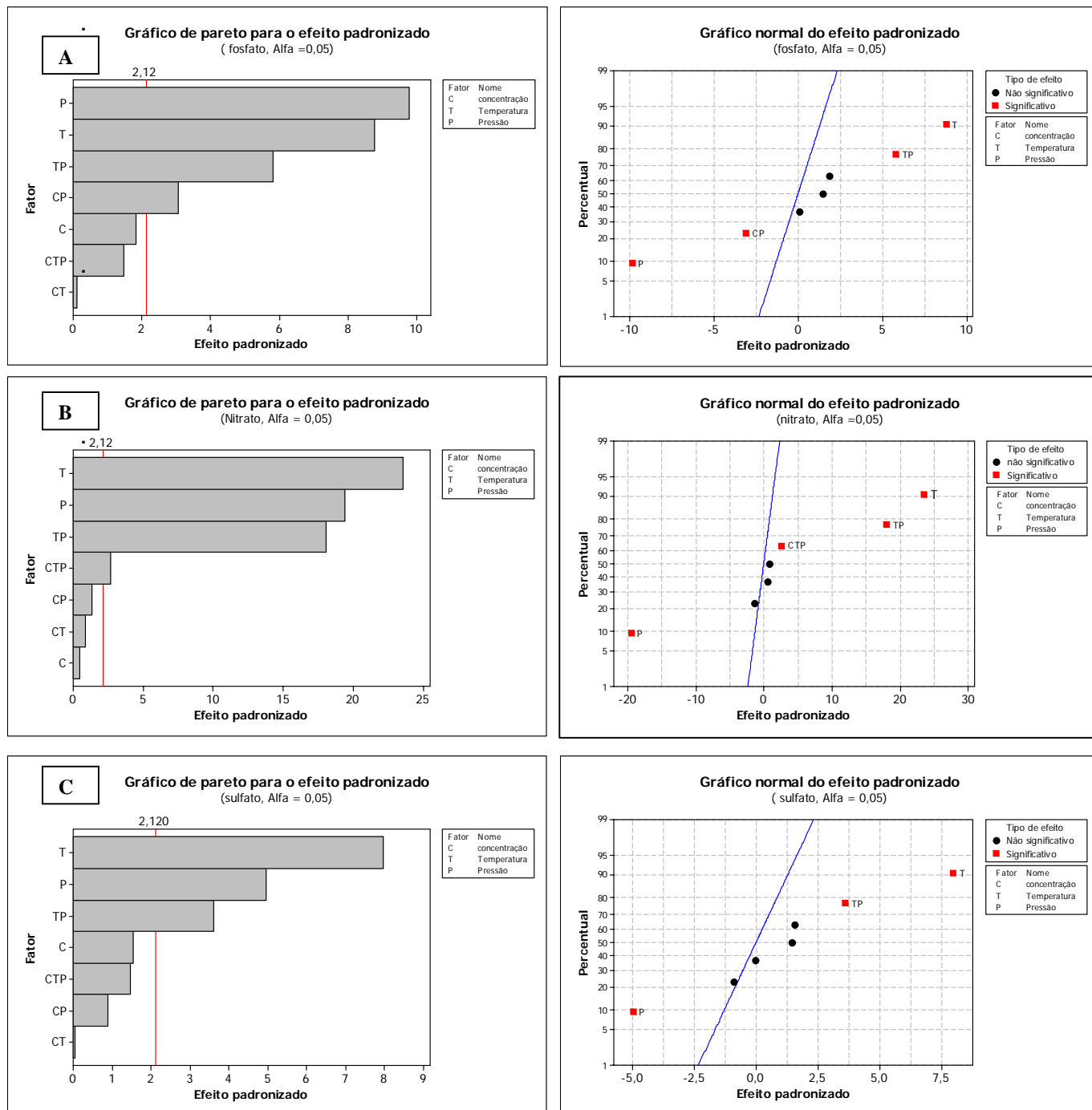


FIGURA 8. Diagrama de pareto e gráfico de probabilidade normal para o efeito padronizado dos ânions fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).

5.1.2. Representação geométrica e superfície de contorno para os ânions

A representação geométrica cúbica do experimento fatorial de três fatores com dois níveis é mostrada nas figuras 9, 10 e 11. Nestas são mostradas as representações geométricas para os experimentos com fosfato, nitrato e sulfato, respectivamente. Em cada vértice temos a média da triplicata, para todos os ânions, e poder ser observado que a redução de pressão, com aumento de temperatura e aumento da concentração do 3-CHTMA, melhoraram a eficiência na preparação do material. Por outro lado, é importante notar para o efeito do aumento da pressão (fosfato), no nível de concentração 2, se a pressão de preparação do material for aumentado de 720 para 760, o resultado na eficiência de adsorção é menor (FIGURA 9). Colocar o desvio padrão para as análises

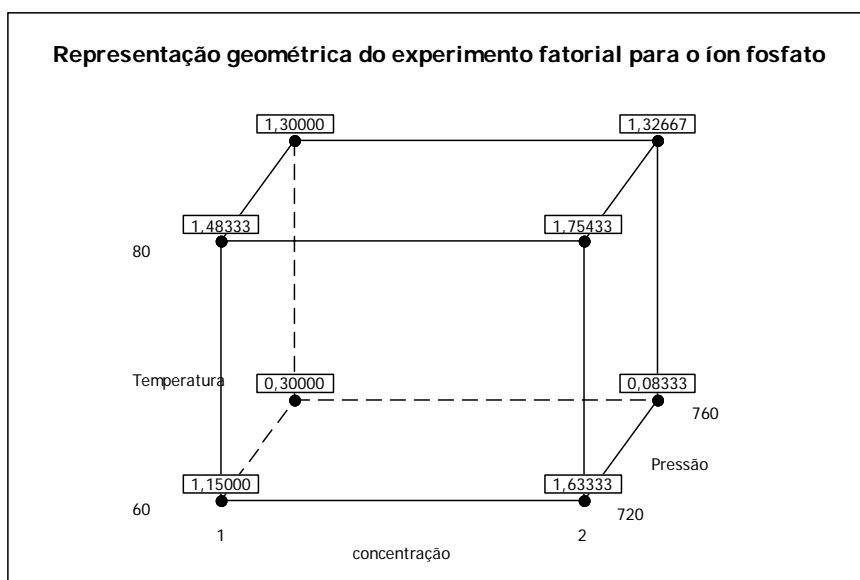


FIGURA 9. Representação geométrica do experimento fatorial para o fosfato.

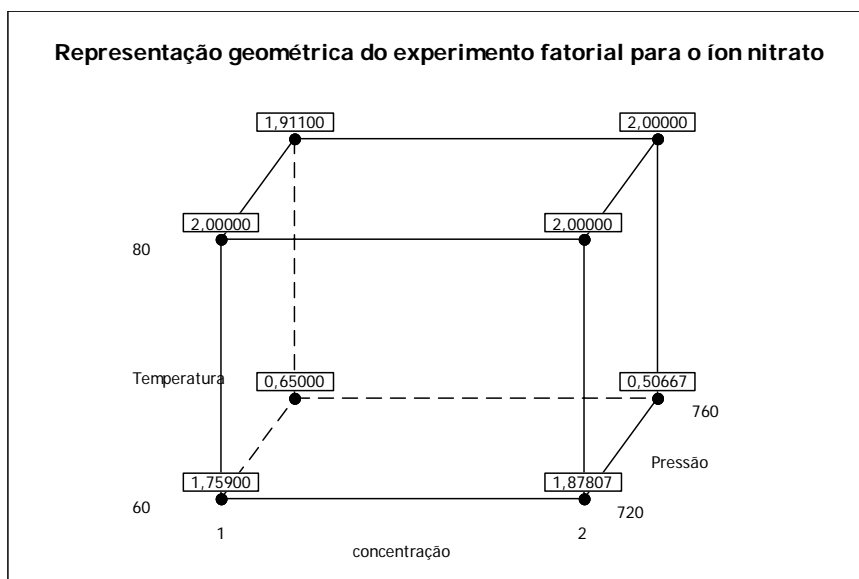


FIGURA 10. Representação geométrica do experimento fatorial para o nitrato.

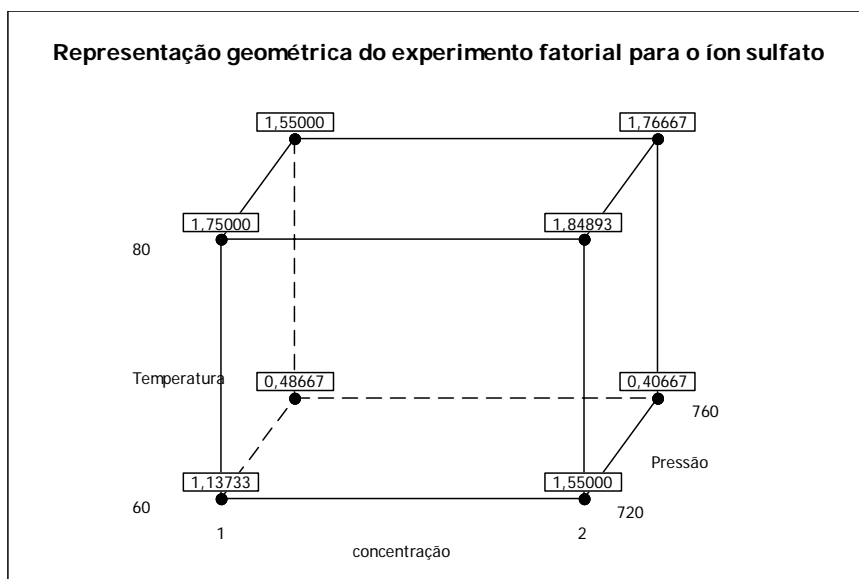


FIGURA 11. Representação geométrica do experimento fatorial para o sulfato.

Os gráficos de contorno gerados para os fatores relacionados a cada ânion, são mostrados nas FIGURAS 12, 13 e 14. Os contornos de cada área plotada (em cores diferentes) possuem a mesma densidade, ou seja, qualquer combinação

das duas variáveis naquela região será obtida o mesmo resultado final no processo de adsorção. O aumento na eficiência de adsorção é acompanhado pelo aumento na intensidade das cores. Nas FIGURAS 12-14 estão representados os gráficos de interação e dois fatores para o nível baixo e nível alto.

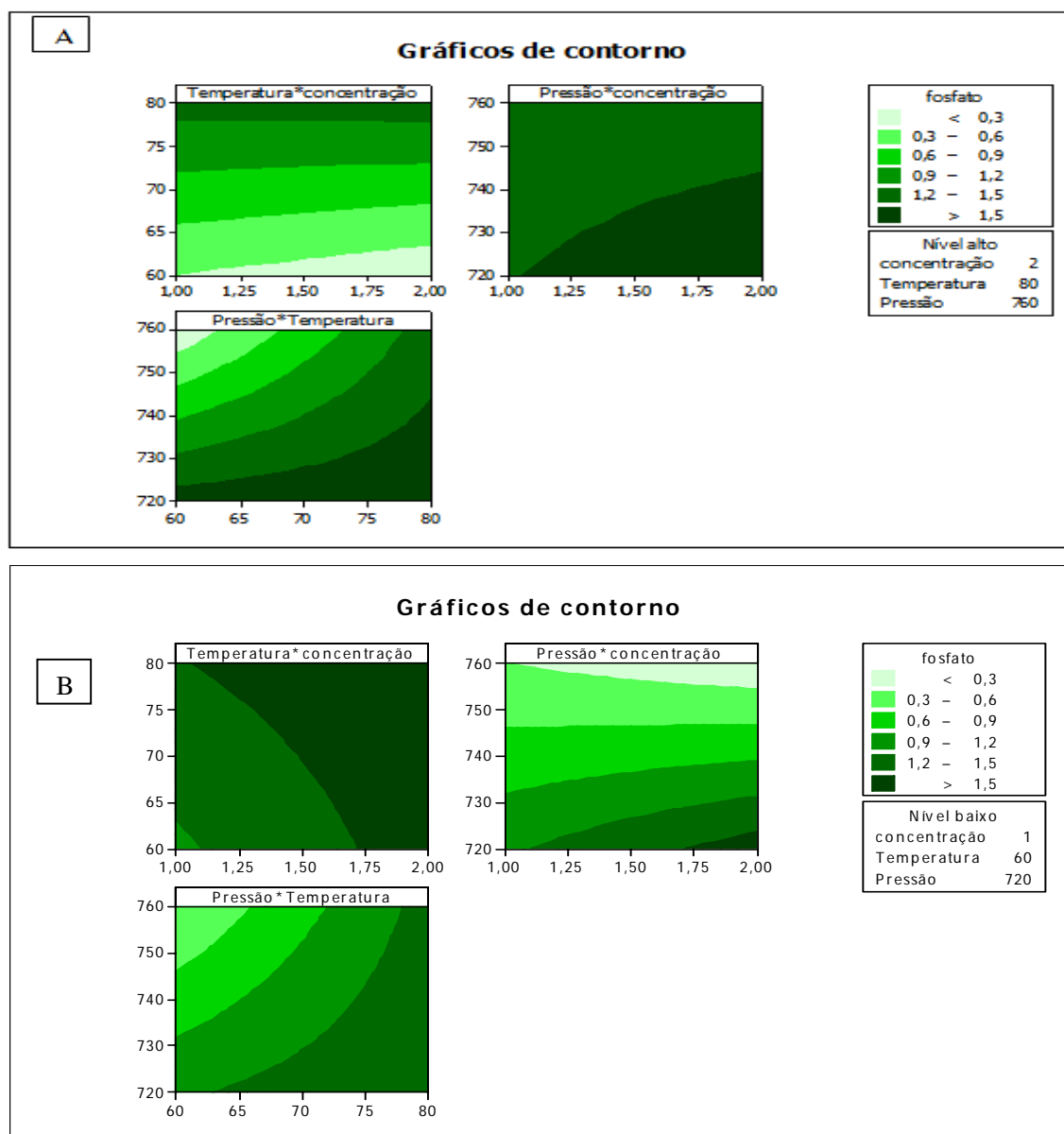


FIGURA 12.. Gráficos de contorno para o fosfato nível alto (A) e nível baixo (B).

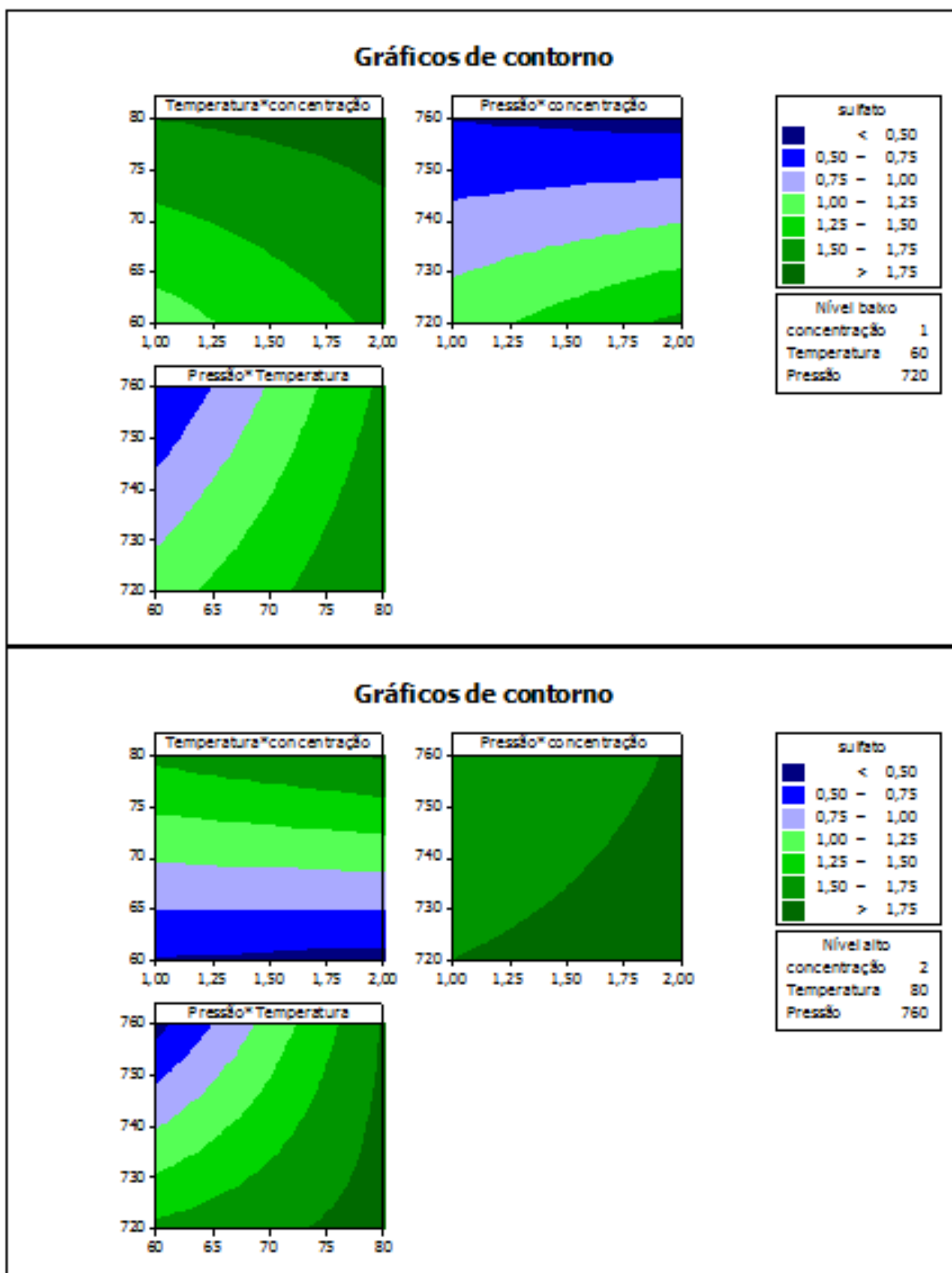


FIGURA 13. Gráficos de contorno para o sulfato nível baixo (A) e alto (B).

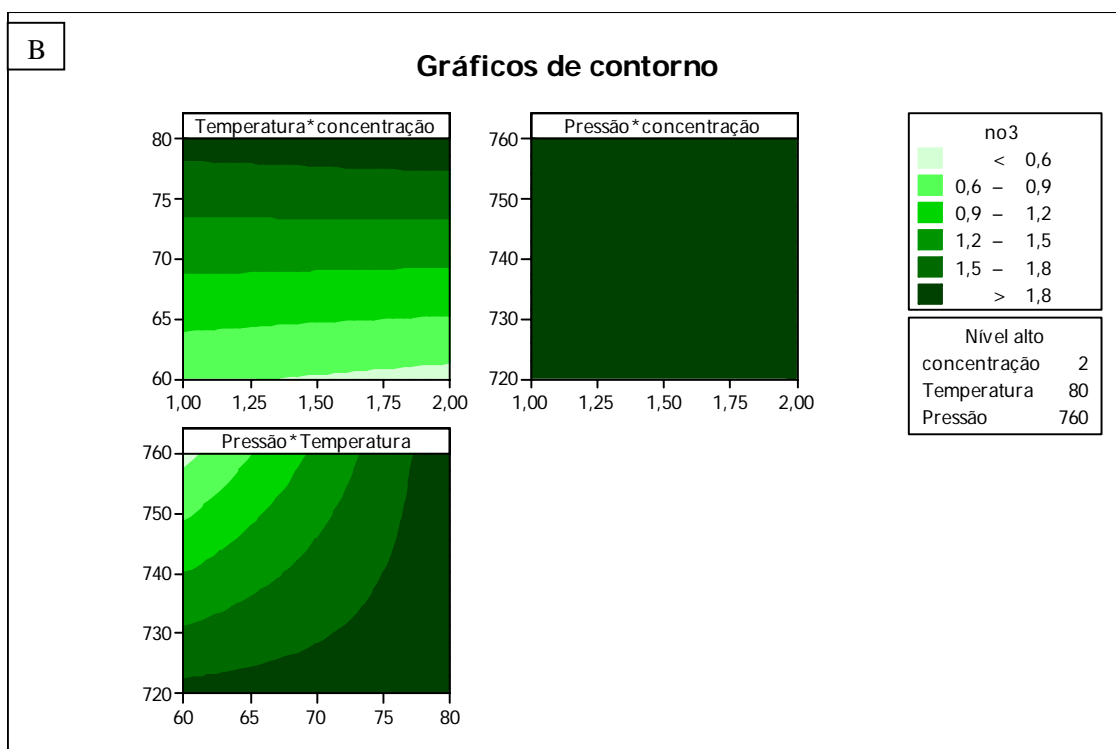
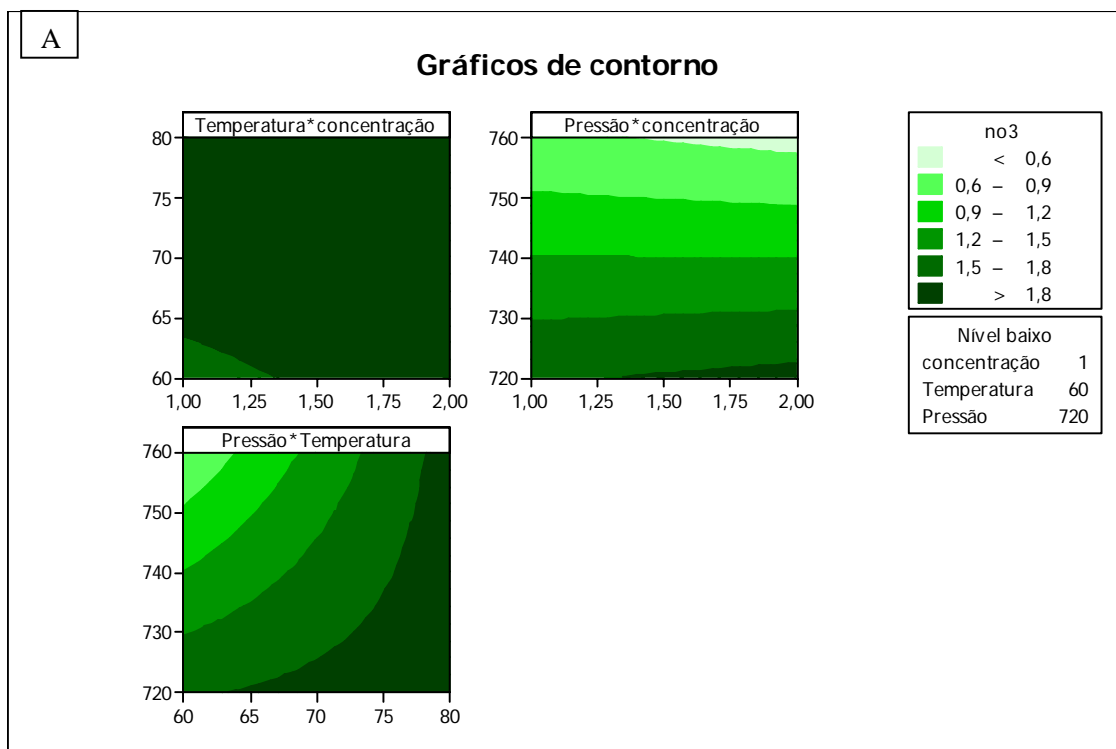


FIGURA 14. Gráficos de contorno para o nitrato nível baixo (A) e nível alto (B).

5.1.3 Isotermas de adsorção

5.1.3.1 Isotermas de adsorção BET

Os resultados obtidos com isotermas de adsorção BET para área superficial foram 218,608 m²/g e 221,292 m²/g para o material bruto e material tratado, respectivamente. Estes resultados indicam que não houve alteração significativa no valor de área superficial do material após o tratamento químico. A Figura 15, mostra os resultados de adsorção-dessorção para o material adsorvente após o tratamento químico, e observa-se uma relação linear entre ambos os processos. A distribuição de diâmetro médio de poros do material é dada na Figura 16. Os resultados indicam que o material tem predominantemente mesoporos, sem tamanho uniforme.

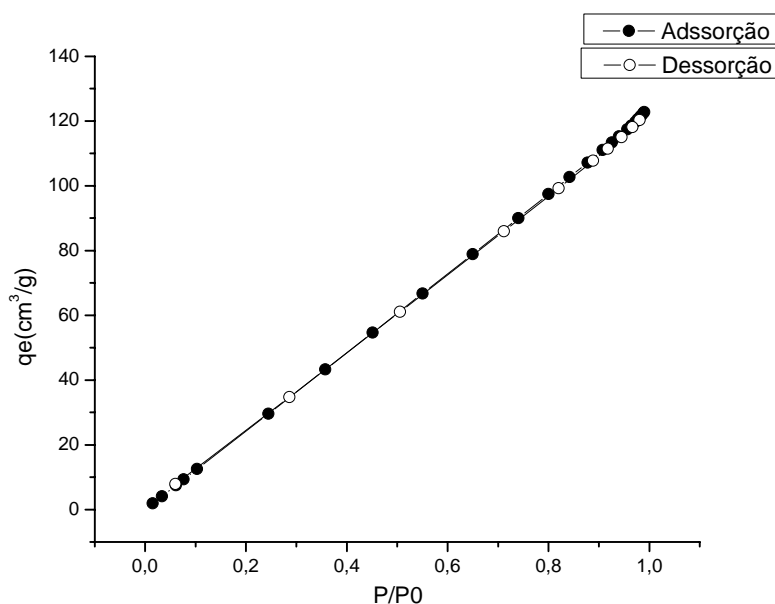


FIGURA 15. Isoterma BET de adsorção e dessorção

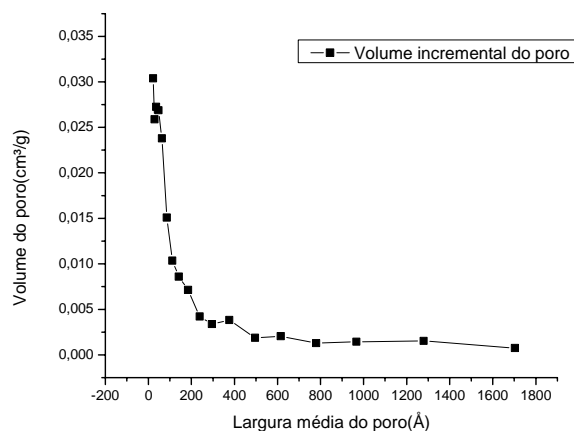


FIGURA 16. Distribuição de diâmetro de poro.

5.1.3.2 Isotermas de adsorção ânions

Os parâmetros de Langmuir calculados por análise de regressão linear e não linear das Figuras 17 (A,B,C), juntamente com as funções de erro são listados na tabela 7. Foi calculado o valor de RL para todos os ânions, como RL está entre 0 - 1 o processo de adsorção é considerado favorável. Avaliando as funções erro estudadas os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, SSE, Hybrid, EABS, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente (Tabela 7). Os modelos lineares e não lineares foram comparados utilizando-se o valor de R^2 como referência, sendo que os modelos lineares representaram melhor os dados para nitrato e sulfato, tendo o modelo não linear representado melhor os dados experimentais do fosfato. Entretanto, quando é feita a avaliação do erro de estimação os modelos não lineares retornam um menor valor da função erro, sendo assim as estimativas por análise de regressão não lineares são mais eficientes (Tabela 7). Para o íon fosfato, apesar do valor de R^2 de 0,881, indicando que 88% dos dados podem ser explicados pela variável preditora. Na Figura 17

são apresentados resultados comparativo dos modelos lineares e não lineares para o nitrato e sulfato, o modelo não linear para o fosfato.

Tabela 7. Parâmetros para a isoterma de Langmuir.Unidade

Ânion	Modelo	Parâmetros			Função Erro	Residual	SNE
		Qmax (mg/g)	KL (L/mg)	R ²			
Fosfato	Linear	250,00	117,65	0,88	SSE	16047,00	-
	Não linear	209,32	0,00	0,99	SSE	729,42	1,20
		114,52	40,71	0,95	HYBRID	32,68	4,29
		109,56	115,42	0,95	MPSD	0,26	4,35
		109,44	115,42	0,95	ARE	1,02	4,35
		126,81	114,65	0,95	EABS	129,40	4,92
Nitrato	Linear	33,33	0,03	1,00	HYBRID	1,61	-
	Não linear	34,28	0,03	0,99	SSE	21,49	4,69
		33,74	0,03	0,99	HYBRID	1,43	4,64
		32,37	0,03	0,99	MPSD	0,17	4,83
		32,73	0,03	0,99	ARE	0,70	4,79
		32,73	0,03	0,99	EABS	8,71	4,79
Sulfato	Linear	35,71	0,02	0,98	EABS	7,71	-
	Não linear	31,25	0,07	0,94	SSE	0,31	0,77
		31,26	0,07	0,94	HYBRID	0,01	0,77
		31,27	0,07	0,94	MPSD	0,00	0,77
		32,00	0,04	0,07	ARE	0,14	5,00
		31,08	0,07	0,93	EABS	1,02	0,75

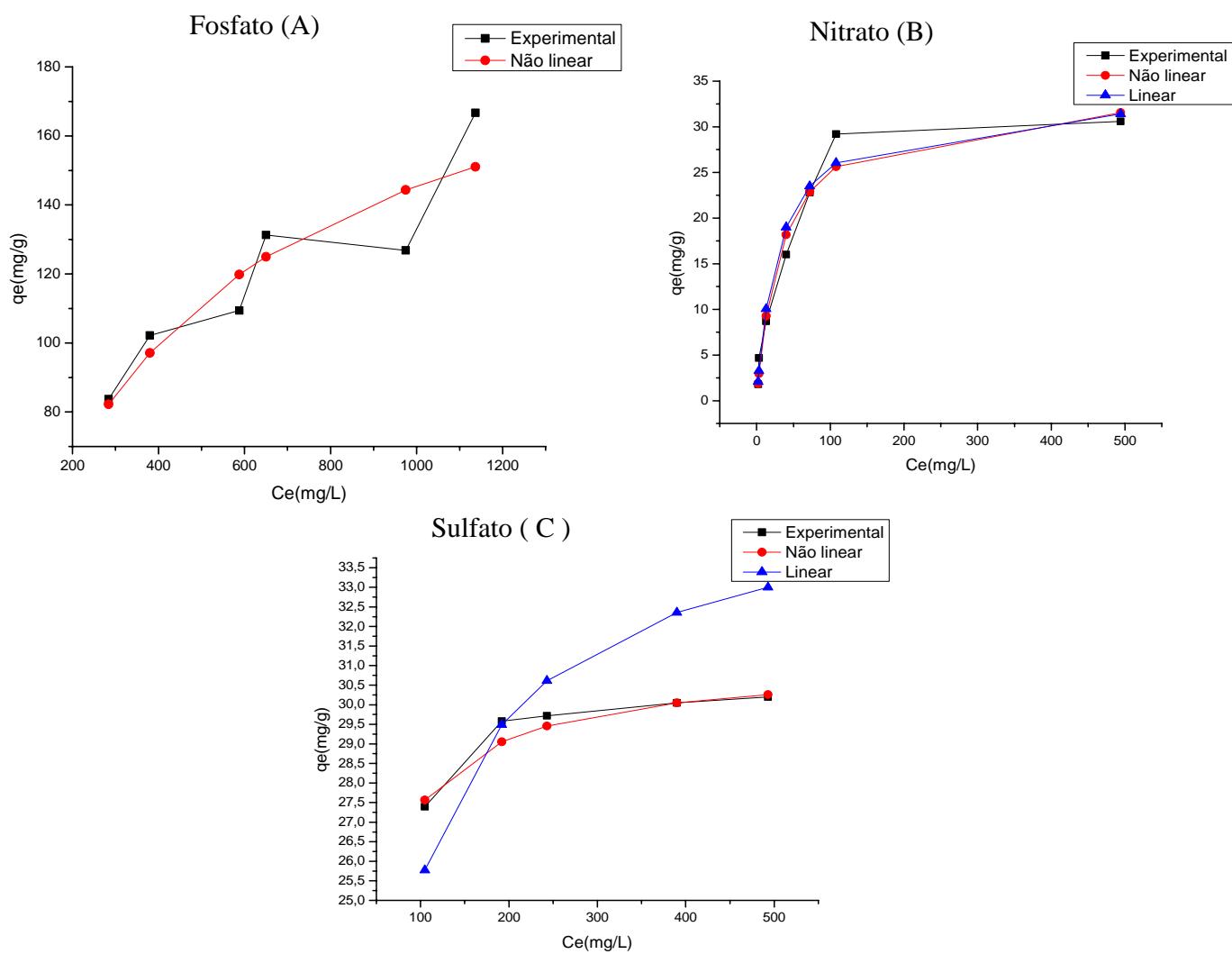


FIGURA 17. Gráfico comparativo modelo linear e não linear para isoterma de Langmuir. Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).

Os parâmetros de Freundlich calculados por análise de regressão linear e não linear obtidos da Figura 18 (A,B,C) juntamente com as funções erro são listados na tabela 8. De acordo com o valor de n estimado o processo de adsorção é considerado favorável para a adsorção de nitrato e fosfato, não sendo favorável para o sulfato. Avaliando as funções erro estudadas os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, EABS, ARE, SSE, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente. Os modelos lineares e não lineares foram comparados tanto pelo valor de R^2 como pelo valor retornado pela função erro, em todos os modelos analisados por regressão não linear foi melhor na representação dos dados experimentais. Na figura 18 temos a representação gráfica dos modelos de Freundlich por análise de regressão linear e não linear.

Tabela 8. Parâmetros para a isoterma de Freundlich.

Ânion	Modelo	Parâmetros			Função erro	residual	SNE
		n	KF (L/mg)	R^2			
Fosfato	Linear	2,42	8,30	0,87	EABS	45,00	-
	Não linear	1,00	1,00	1,00	SSE	0,00	0,00
		1,00	1,00	1,00	HYBRD	0,00	0,00
		1,00	1,00	1,00	MPSD	0,00	0,00
		12,75	4,14	-1,02	ARE	4,93	5,00
		1,00	1,00	1,00	EABS	0,00	0,00
Nitrato	Linear	1,96	2,06	0,90	ARE	2,12	-
	Não linear	1,00	1,00	1,00	SSE	0,00	5,00
		1,00	1,00	1,00	HYBRD	0,00	0,20
		1,00	1,00	1,00	MPSD	0,00	0,08
		1,00	1,00	1,00	ARE	0,00	0,02
		1,00	1,00	1,00	EABS	0,00	0,21
		Sulfato	Linear	50,00	26,49	1,00	SSE
Não linear	16,31		23,86	1,00	SSE	4,60	4,48
	15,53		23,59	1,00	HYBRD	0,16	4,49
	26,94		25,91	1,00	MPSD	0,01	4,62
	32,09		26,74	1,00	ARE	0,11	4,64
	32,13		26,74	1,00	EABS	3,17	4,64

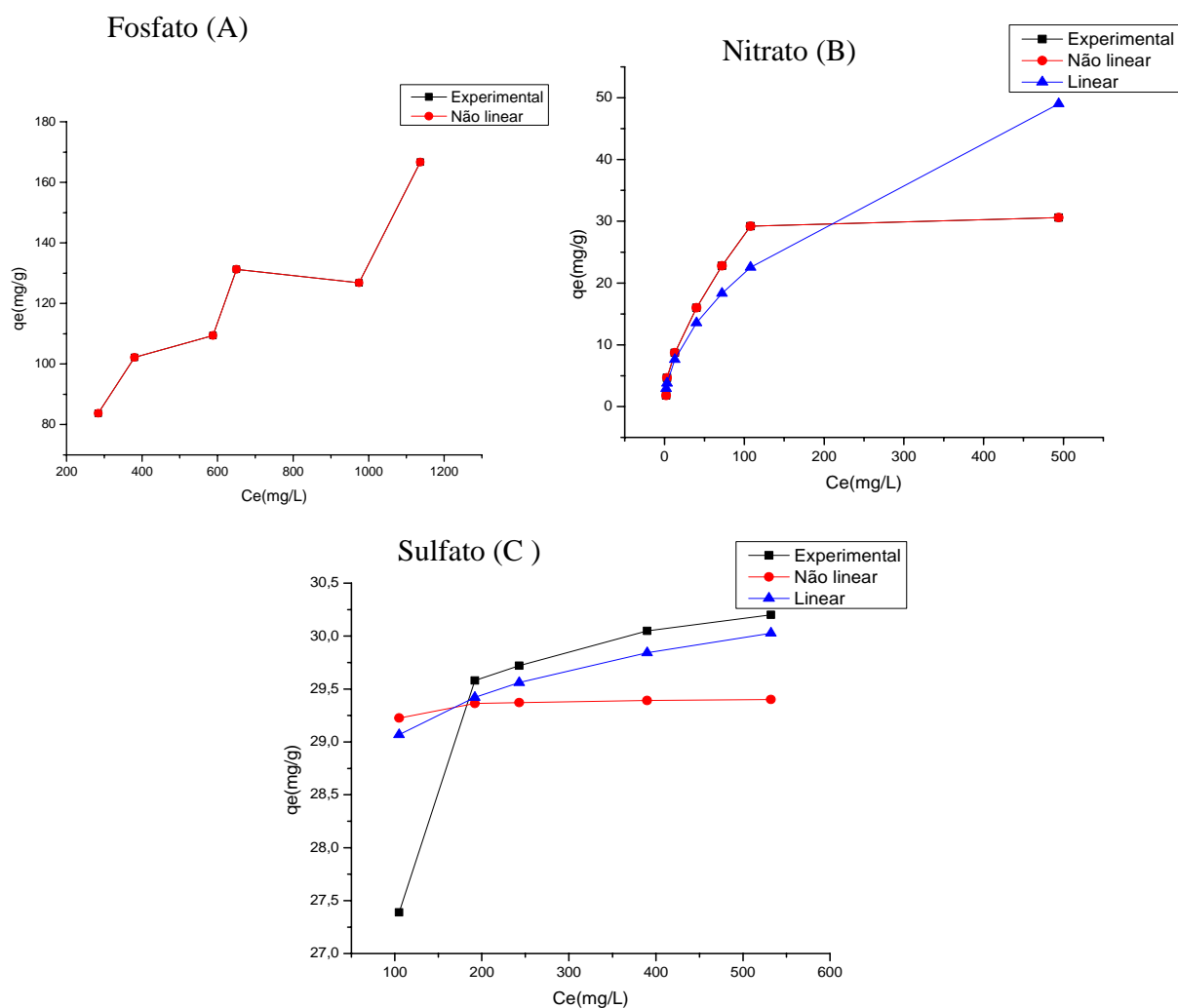


FIGURA 18. Gráfico comparativo modelo linear e não linear para isoterma de Freundlich. . Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).

Para os modelos de Redlich-Peterson, SIPS Toth e Tempkin, foram realizadas apenas análise de regressão não linear devido a dificuldade em linearizar estas equações.

Os parâmetros de Redilich-Peterson calculados por análise de regressão não linear, juntamente com as funções erro são listados na tabela 9. Avaliando as

funções erro estudadas, os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, SSE, HYBRID, EABS, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente. Os valores de b para o nitrato e sulfato se aproximam da unidade, quando isto ocorre o modelo de Redlich-Peterson se aproxima do modelo de Langmuir, este fato não é observado para o fosfato, tabela 9.

Tabela 9. Parâmetros para a isoterma de Redlich-Peterson.

Ânion	Parâmetros				Função Erro	Residual	SNE
	Krp	Qmáx (mg/g)	b	R ²			
Fosfato	5,18	8,06	0,58	0,97	SSE	643,51	3,90
	6,40	8,57	0,59	0,97	HYBRD	4,84	3,90
	3,10	9,19	0,60	0,96	MPSD	0,04	3,94
	10,35	5,17	0,51	0,95	ARE	0,41	4,78
	6,46	5,42	0,51	0,95	EABS	49,00	4,83
Nitrato	0,01	103,84	1,18	0,98	SSE	14,98	2,49
	0,03	33,44	1,00	0,97	HYBRD	1,43	1,61
	0,05	24,06	0,94	0,97	MPSD	0,16	1,76
	0,40	5,22	0,65	0,74	ARE	1,39	5,00
	0,10	13,82	0,87	0,92	EABS	12,59	2,35
Sulfato	57,08	21,73	0,95	0,79	SSE	1,10	3,96
	28,26	21,62	0,95	0,97	HYBRD	0,04	3,96
	13,69	21,53	0,94	0,97	MPSD	0,00	3,97
	106,33	19,73	0,93	0,68	ARE	0,07	5,00
	84,57	21,55	0,94	0,79	EABS	2,06	3,95

Os parâmetros de SIPS calculados por análise de regressão não linear, juntamente com as funções erro são listados na tabela 10. Avaliando as funções erro estudadas, os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, HYBRID, MPSD, MPSD, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente. Os valores de b para o nitrato e sulfato se aproximam da

unidade, quando isto ocorre que o modelo de Redlich-Peterson se aproxima do modelo de Langmuir, este fato não é observado para o fosfato, Tabela 9.

Tabela 10. Parâmetros para a isoterma de SIPS.

Ânion	Parâmetro				Função erro	Residual	SNE
	Q _{máx} (mg/g)	K _s	γ	R ²			
Fosfato	298,49	0,00	0,69	0,96	ERRSQ	679,58	1,27
	306,86	0,00	0,66	0,96	HYBRD	5,01	1,27
	252,00	0,00	0,74	0,96	MPSD	0,04	1,30
	109,44	1,22	2,36	0,74	ARE	1,02	5,00
	152,13	0,03	0,34	0,81	EABS	104,32	3,67
Nitrato	33,73	0,03	1,06	0,97	SSE	21,18	0,64
	35,29	0,03	0,92	0,97	HYBRID	1,34	0,59
	34,93	0,03	0,93	0,97	MPSD	0,16	0,57
	8,71	0,38	4,48	-0,41	ARE	2,92	5,00
	28,47	0,04	1,39	0,95	EABS	14,27	1,44
Sulfato	31,91	0,14	0,71	0,90	ERRSQ	0,54	1,71
	33,15	0,23	0,51	0,87	HYBRD	0,02	2,08
	35,27	0,64	0,32	0,84	MPSD	0,00	2,41
	29,82	0,06	1,38	0,60	ARE	0,10	4,70
	30,90	0,45	0,69	0,59	EABS	1,54	4,11

Os parâmetros de Toth calculados por análise de regressão não linear, juntamente com as funções erro são listados na tabela 11. Avaliando as funções erro estudadas, os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, SSE, HYBRID, EABS, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente.

Tabela 11. Parâmetros para a isoterma de Toth.

Ânion	Parâmetro				Função erro	Residual	SNE
	Q _{máx} (mg/g)	b _T	g	R ²			
Fosfato	431,28	0,00	0,43	0,96	SSE	671,28	1,26
	516,62	0,01	0,36	0,96	HYBRD	4,96	1,27
	109,56	1,22	2,58	0,74	MPSD	0,26	5,00
	109,44	1,22	2,58	0,74	ARE	1,02	5,00
	122,38	0,54	0,50	0,78	EABS	114,88	4,20
Nitrato	32,21	0,02	1,44	0,98	SSE	19,08	0,47
	35,25	0,03	0,89	0,97	HYBRD	1,39	0,34
	36,12	0,03	0,83	0,97	MPSD	0,16	0,35
	2,47	0,92	1,23	-1,63	ARE	4,86	5,00
	22,80	0,04	18,32	0,81	EABS	25,42	0,89
Sulfato	31,75	0,18	0,76	1,00	SSE	0,49	1,07
	32,44	0,41	0,61	1,00	HYBRD	0,02	1,22
	32,73	0,77	0,54	1,00	MPSD	0,00	1,28
	29,72	1,14	1,84	1,00	ARE	0,12	5,00
	30,45	0,03	1,66	1,00	EABS	0,49	0,36

Os parâmetros de Redlich-Peterson calculados por análise de regressão não linear, juntamente com as funções erro são listados na tabela 12. Avaliando as funções erro estudadas, os melhores modelos foram obtidos quando se usou as funções erro, MPSD, MPSD, MPSD, para os ânions fosfato, nitrato e sulfato respectivamente.

Tabela 12. Parâmetros para a isoterma de Tempkin.

Ânion	Parâmetro			Função erro	Residual	SNE
	b	a	R ²			
Fosfato	0,49	0,02	0,96	SSE	691,11	2,20
	0,52	0,02	0,96	HYBRD	5,08	2,20
	0,54	0,02	0,96	MPSD	0,04	2,23
	0,61	0,03	0,94	ARE	0,42	2,59
	1,31	0,66	0,86	EABS	84,49	5,00
Nitrato	4,20	0,60	0,94	SSE	48,98	4,64
	4,46	0,67	0,94	HYBRD	2,71	3,80
	4,82	0,71	0,91	MPSD	0,17	4,10
	4,62	0,71	0,93	ARE	0,80	3,68
	4,62	0,71	0,93	EABS	13,41	3,68
Sulfato	7,07	22,11	1,00	SSE	6,23	1,81
	7,74	46,80	1,00	HYBRD	0,16	1,53
	7,04	21,18	1,00	MPSD	0,01	1,83
	4,46	0,99	0,99	ARE	0,32	5,00
	4,46	0,99	0,99	EABS	9,35	5,00

Avaliando os modelos lineares e não lineares, os não lineares fornecem um melhor estimativa de parâmetros a partir dos dados experimentais, tabela 13, quanto aos modelos utilizados, os que melhor representaram os dados foram os modelos de Freundlich para fosfato e nitrato, e o modelo de Toth para o sulfato, como visto na FIGURA 19. A partir destes resultados pode-se esperar que o processo de adsorção para o fosfato e para o nitrato seja predominantemente multicamadas, ao passo que para o sulfato (modelo de Toth), podemos concluir que a adsorção é heterogênea.

Tabela 13. Comparação entre os modelos não linear e linear das isotermas de adsorção

Ânion	Tipo	Modelo	SNE	R ²	Função erro
Fosfato	Linear	Langmuir	-	0,88	SSE
		Freundlich	-	0,87	SSE
	não Linear	Langmuir	1,20	0,99	SSE
		Freundlich	0,00	1,00	EABS
		SIPS	1,30	0,96	MPSD
		Redlich-Peterson	3,90	0,97	SSE
		Toth	1,26	0,96	SSE
		Tempkin	2,20	0,96	HYBRID
Nitrato	Linear	Langmuir	-	1,00	SSE
		Freundlich	-	0,90	SSE
	Não linear	Langmuir	4,64	0,99	HYBRID
		Freundlich	0,02	1,00	ARE
		SIPS	0,57	0,97	MPSD
		Redlich-Peterson	1,61	0,97	HYBRID
		Toth	0,34	0,97	HYBRID
		Tempkin	3,68	0,93	ARE
Sulfato	Linear	Langmuir	-	0,98	SSE
		Freundlich	-	1,00	SSE
	Não linear	Langmuir	0,75	0,93	EABS
		Freundlich	4,48	1,00	SSE
		SIPS	2,41	0,84	MPSD
		Redlich-Peterson	3,95	0,79	EABS
		Toth	0,36	1,00	EABS
		Tempkin	1,53	1,00	HYBRID

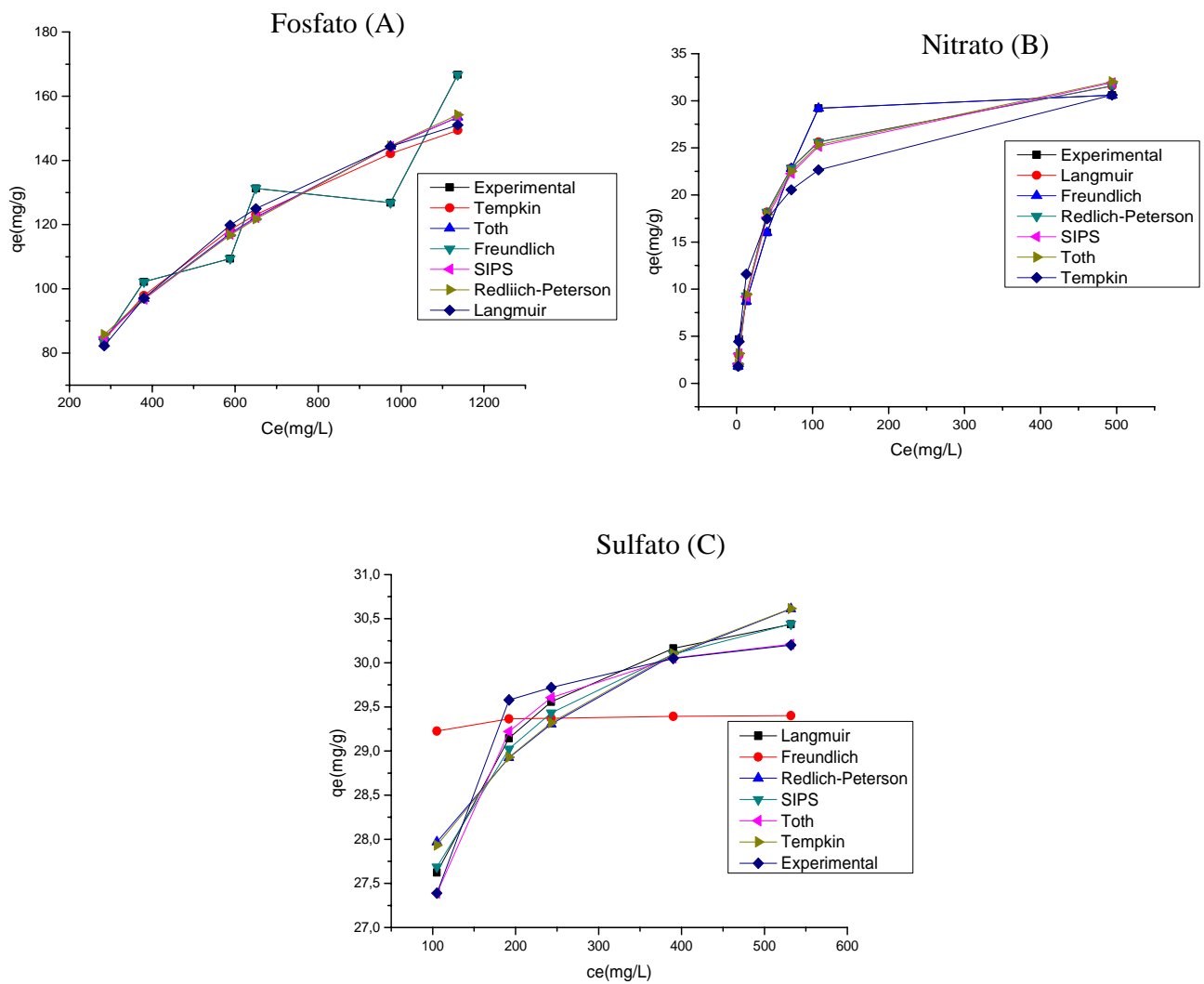


FIGURA 19. Comparação das isotermas de adsorção entre valor experimental e teórico. . Fosfato (A), nitrato (B) e sulfato (C).

5.1.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade com a qual as moléculas do adsorbato são adsorvidas pelo adsorvente. O mecanismo de adsorção de um adsorbato em sólidos porosos pode ser descrito como:

1. Contato entre as moléculas do adsorbato e a superfície externa do adsorvente;
2. Adsorção nos sítios da superfície externa;
3. Difusão das moléculas do adsorbato nos poros;
4. Adsorção das moléculas do adsorbato nos sítios disponíveis na superfície interna.

A etapa que freqüentemente é a determinante é a etapa 3, principalmente em adsorventes microporosos..

Os ensaios de cinética de adsorção foram estudados individualmente para cada ânion com concentração da solução de 1000mg/L em meio tamponado com citrato de sódio/ácido cítrico (pH = 7,0). O resultado pode ser visto na Figura 20d, e nota-se que o tempo de equilíbrio de adsorção é bastante rápido, ocorrendo dentro das duas primeiras horas para todos os ânions estudados. Para todos os ânions o modelo de pseudo-segunda ordem é o modelo que melhor representa a cinética de adsorção dos ânions em estudo, avaliação feita através do valor de R^2 , tabela 14.

Os dados experimentais da cinética de adsorção foram analisados usando os modelos de cinética de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula. Para isto foram utilizadas as equações de Lagergren de primeira

ordem (Eq. 26) e segunda ordem (Eq. 29) e a equação de difusão intrapartícula (Eq. 32).

Os parâmetros dos modelos foram calculados das equações lineares obtidas pelo gráfico linear de $\log (q_e - q_t)$ versus t para a equação de pseudo-primeira ordem, t / q_t versus t para pseudo-segunda ordem e q_t versus $t^{0.5}$ para difusão intrapartícula. As constantes K_1 , K_2 e K_f dadas na Tabela 14 foram calculadas através dos coeficientes angulares e lineares das retas dos gráficos obtidos. Os resultados mostraram que os valores experimentais (q_e) apresentam razoável concordância com os valores calculado (q_c) para os modelos de pseudo-segunda ordem com relação aos ânions nitrato e fosfato, ao passo que sulfato não seguiu nenhum dos modelos. Assim, estes resultados indicam que a cinética para uma solução mono elementar dos anions segue o modelo de pseudo-segunda ordem somente para nitrato e fosfato.

O modelo de difusão intrapartícula é verificado pelo gráfico de q_t versus $t^{0.5}$. (FIGURA 19) caso o gráfico seja linear e passa pela origem o mecanismo de adsorção predominante é o de difusão. Neste estudo, observa-se que o valor do coeficiente de determinação é muito pobre ($R^2 < 0,90$) e a reta não passa pela origem para nenhum dos ânions estudados.

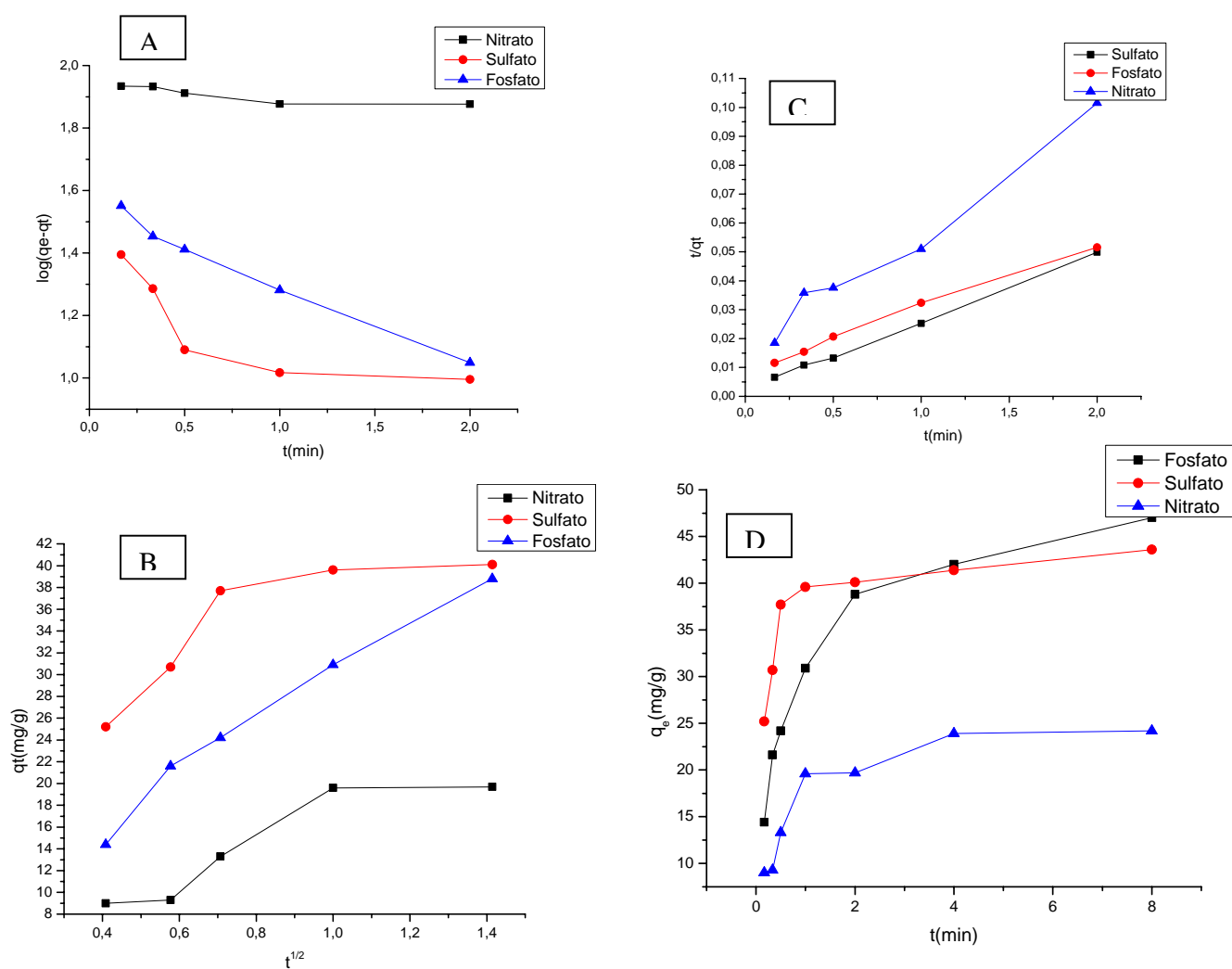


FIGURA 20. Gráfico cinética de adsorção. Pseudo primeira ordem (A), pseudo segunda ordem (B), intrapartícula (C) e tempo de contato (D)

Tabela 14. Cinética de adsorção

	C _o (mg/L)	q _e (mg/g)	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem			Difusão intraparticular	
			q _c (cal)	K ₁	R ²	q _c (cal)	K ₂	R ²	K _f	R ²
Nitrato	699,00	33,43	20,20	0,12	0,71	25,64	0,04	1,00	6,59	0,80
sulfato	832,00	50,00	103,75	0,07	0,63	20,28	0,02	1,00	13,77	0,71
fosfato	998,00	50,00	133,54	0,10	0,90	45,87	0,05	0,98	22,65	0,93

5.2 Caracterização da biomassa

5.2.1 Análise elementar (CHN)

A composição química da casca de coco verde contém um alto teor de lignina (35-45%), celulose (23-43%) e hemicelulose (3-12%), o que dá a este material um forte potencial de uso como bioadsorvente (Carrijo *et al.*, 2002). Quanto maior a quantidade de lignina menor será a capacidade de adsorção de ânions (orlando 2002).

A análise elementar do pó da casca de coco verde bruto e tratado foi realizada para os elementos carbono, hidrogênio e nitrogênio. Grupos nitrogenados foram introduzidos no material adsorvente, fato observado pelo aumento no percentual de nitrogênio, Tabela 37.

Tabela 15. Análise elementar.

Adsorvente	%C	%H	%N
Modificado com sal quaternário	43,2	7,32	2,05
Lavagem Carbonato+cloreto 1%	35,56	6,47	0,27
Coco Bruto	39,17	5,73	1,5

5.2.2 Análise de infravermelho (FTIR)

A análise de infravermelho para o pó da casca de coco verde bruto e modificado é mostrada na Figura 21. Em torno de 3400 cm^{-1} temos uma deformação do tipo estiramento devido aos grupos O-H. Em 2900 cm^{-1} foi assinalado uma vibração estiramento devido ao grupo $-\text{CH}_2-$. Em 1466 está assinalado uma vibração do tipo estiramento devido a grupos metil amônio (Song, 2008). Este pico é mais evidente no material tratado indicando a quaternização.

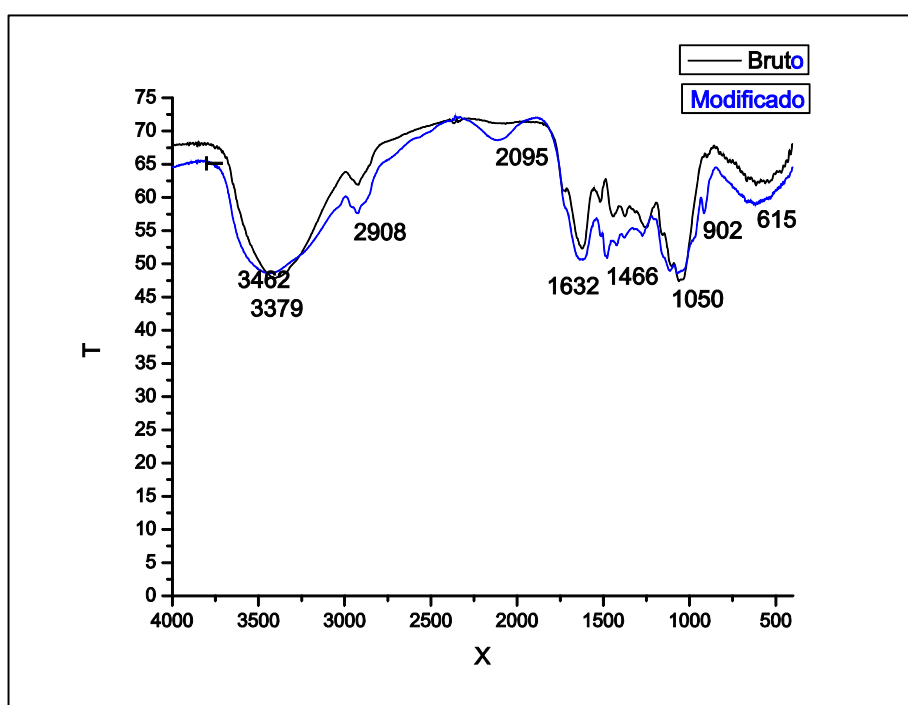


FIGURA 21. Análise de infravermelho do material bruto e modificado.

5.2.3 Difração de Raios-X (DRX)

Não houve diferença no material bruto e tratado na análise de DRX, figura 22. O material apresenta-se predominantemente amorfo. Materiais cristalinos tendem a ter uma distribuição de poro mais uniforme, a distribuição irregular dos poros do material em estudo, pode ser atribuída ao material ser amorfo.

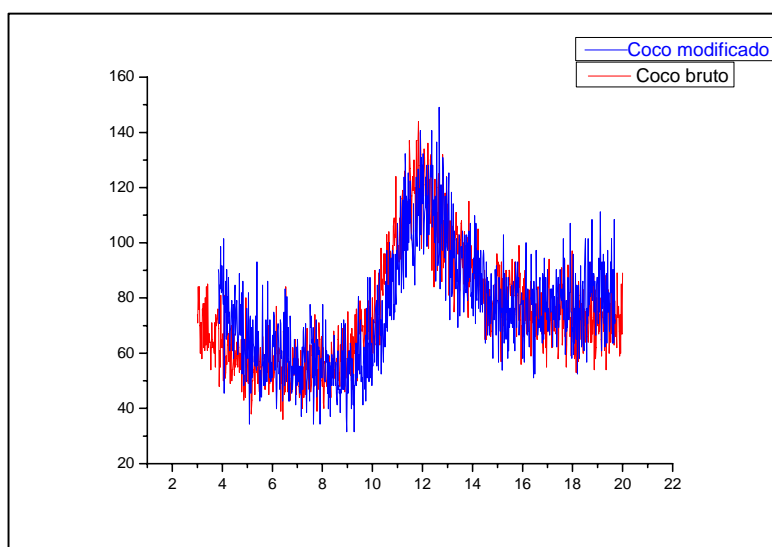


FIGURA 22. Análise de Raios-X do material bruto.

5.2.4 Fluorescência de Raios-x

Na análise de fluorescência foi detectado um aumento no percentual de enxofre provavelmente este aumento, aumento percentual de 1.3099 para 6.4125 em massa, nitrato não pode ser detectado por este método e fosfato não foi detectado.

5.2.5 Análise de Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV)

A caracterização da amostra do material adsorvente para o material bruto, tratado com cloreto de sódio/carbonato de sódio 1% e para hidróxido de sódio 50% seguido de tratamento com o sal quaternário de amônio pode ser visto na Figura 23 (a e b).

Comparando o material bruto (A) com material tratado (B), observa-se que no material tratado as fibras estão na forma de agregados, indicando que o tratamento químico, provavelmente devido ao hidróxido de sódio, degradou a lignina liberando as fibrilas.

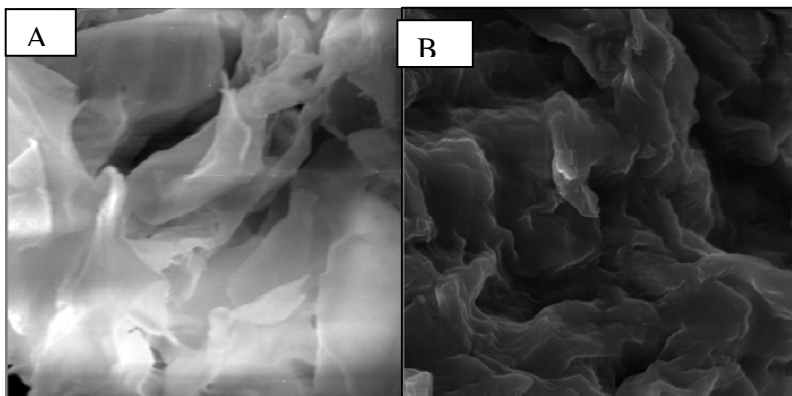


FIGURA 23. Superfície do material bruto e modificado, 60-100 mesh (200X).

5.2.6 Potencial de carga zero

O potencial de carga zero (PCZ) foi encontrado em pH 3,0, Figura 24., indicando que as cargas superficiais do material em pH menor que 3,0 são positivas, sendo então escolhido pH 2,0 para tamponamento do material adsorvente. Este pH não influencia na disponibilidade dos ânions, pois neste valor de pH todos os ânions em estudo estão disponíveis em solução.

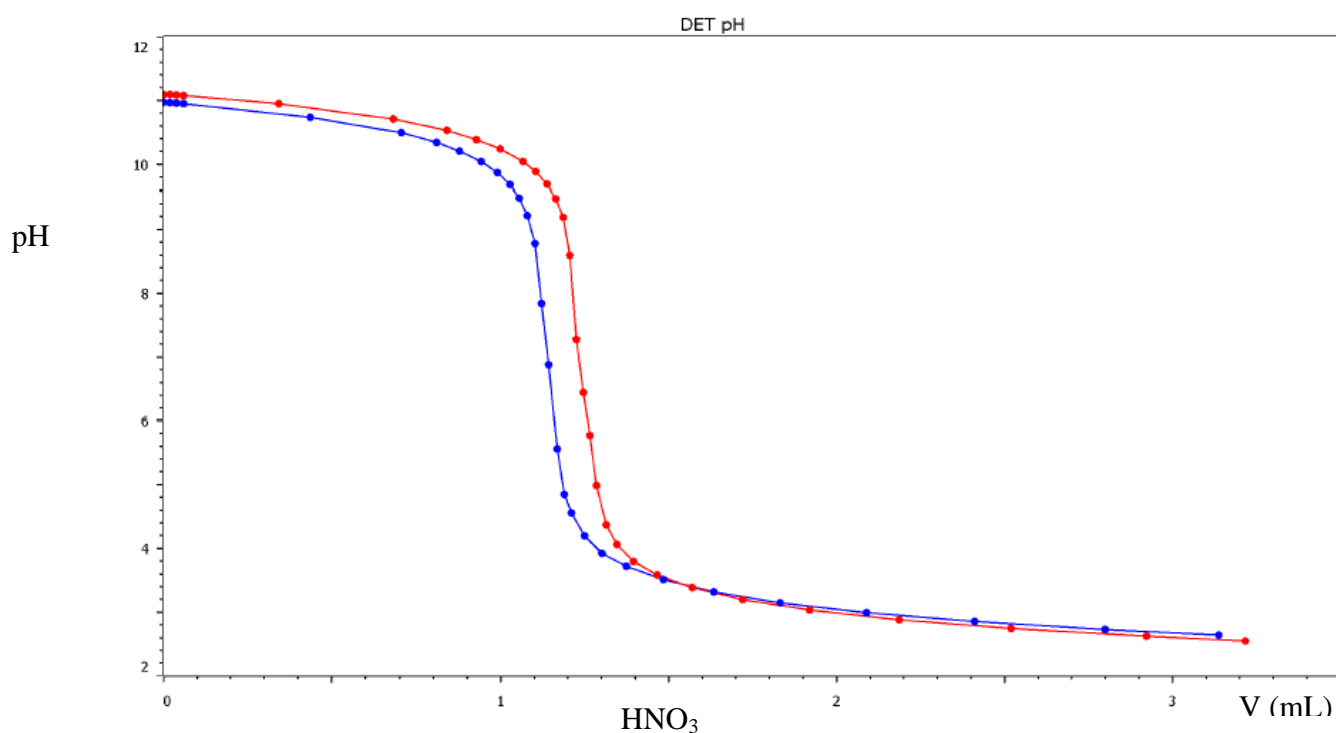


FIGURA 24. Gráfico de potencial de carga zero.

6.0 CONCLUSÕES

O planejamento dos experimentos indica que o tratamento químico do bagaço de coco com o sal quaternário de amônio é eficiente na adsorção dos ânions, sulfato, fosfato, e nitrato nas seguintes condições operacionais, temperatura de 80°C, pressão de 720mmHg, adição do agente quaternizante de 2mL/g de material, hidróxido de sódio 50% 2,5mL/g de material adsorvente, granulometria de 60-100 mesh e pH do adsorvente 2,0.

O material após o tratamento sofre modificação em sua estrutura, alterações detectadas pelas análises de infravermelho e análise elementar e pelas propriedades texturais.

A modificação química não altera a porosidade do material, que continua mesoporoso com distribuição de poros não uniforme, como visto na análise de BET.

Pela análise das isotermas de adsorção os modelos de regressão não linear mostraram-se mais eficientes na representação dos dados experimentais.

Quanto aos modelos utilizados, os que melhor representaram os dados experimentais foram os modelos de Freundlich para fosfato e nitrato, e o modelo de Toth para o sulfato sugerindo que o processo de adsorção é predominantemente multicamadas.

No estudo de cinética o equilíbrio de adsorção foi atingido nas primeiras horas, indicando a viabilidade da utilização do material em escala industrial. O modelo de pseudo-segunda ordem é o que melhor descreve a cinética de adsorção dos ânions estudados.

7.0 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de adsorção em coluna
- Realizar ensaios de adsorção utilizando outros ânions como cianeto, cromato, arsenato.
- Testar o material adsorvente modificado em efluentes têxteis para remoção de corantes aniônicos.
- Realizar ensaios de termodinâmica de adsorção.
- Realizar testes para determinar o mecanismo de reação com o objetivo de melhorar o processo de quaternização.

8.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Allen, J. S.; Mckay, J.; Porter, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **J. Colloid Interface Sci.** v. 280, p. 322-333, 2004.

Allen, J. S.; Quan Gan, Q.; Matthews, R.; Pauline . Johnson . Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. **Bioresour. Technol.** v. 88, p. 143-152, 2003.

Anami, M. H.; Sampaio, S. C.; Suszek, M.; Gomes, S. D.; Queiroz, M. M. F. de. Deslocamento miscível de nitrato e fosfato proveniente de água residuária da suinocultura em colunas de solo. **Rev. Bras. Eng. Agríc. Ambiental.** v. 12, p. 75-80, 2008.

Borges, A. M. Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions. 2002. 119 f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas (DEMIN), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.

Brown, A. M. A step-by-step guide to non-linear regression analysis of experimental data using a Microsoft Excel spreadsheet. **Comput. Meth. Program. Biomed.** v. 65, p. 191-200, 2001.

Brown, A. M. A non-linear regression analysis program for describing electrophysiological data with multiple functions using Microsoft Excel . **Comput. Meth. Program. Biomed.** v. 82, p. 51–57, 2006.

Carrijo, O.A.; LIZ, R.S.; Makishima, N. Fibra da casca do coco verde como substrato agrícola. **Hortic. Bras.**, Brasília. v. 20, p. 533-535, 2002.

Chernicharo, C. A. de L. Reatores anaeróbios. 2. ed. Belo Horizonte: UFMG, 1997.

Ciola, R. Fundamentos de catálise. 1.ed. São Paulo: editora moderna, 1981.

Brasil. CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.

Brasil. MINISTÉRIO DA SAÚDE. Portaria nº 518 de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativas ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências.

David, B. A.; Gomes, C. I.; Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparações de amostras. <http://www.pucrs.br/edipucrs/online/microscopia.pdf>, 2007. Acesso em: 10 jul. 2009.

Delval, F. crini, G. Bertini, S. Filiatre, C. Tari, G. Preparation , Characterization and sorption properties of crosslinked strach-based exchangers. **Carbohydr. Polym.** v. 60, p. 67-75, 2005.

EPA.Sulfate in Drinking.Water. www.epa.gov/safewater/contaminants/unregulated/sulfate.html. Acesso em: 12 jan.2009.

Febrianto, J.; Kosasiha, A. N.; Sunarsob, J.; Jua, Y.; Indraswati, N.; Ismadjia, S.; Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent:A summary of recent studies. **J. Hazard. Mater.** v. 162, p. 616–645, 2009.

Feitosa, T.; Garruti, D. dos Santos.; Lima, J. R.; Mota, S.; Bezerra, F. M. L.; Aquino, B. F.; Dos Santos, A. B. Qualidade de frutos de melancia produzidos com reúso de água de esgoto doméstico tratado. **Rev. Technol.**, Fortaleza, v. 30, p. 53-60, 2009.

Geresh, S. DAwadi, R. P. Arads, M. Chemical modification of biopolymers: quaternization of the extracellular polysaccharide of the red microalga porphyridium SP. **Carbohydr. Polym.** v. 63, p. 75-80, 2000.

Goha, K.; Lima, T.; Dongh, Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review. **Water Res.** v. 42, p. 1343-1368, 2008.

Gregg, S. J.; Sing, K. S. W.; Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press; London, 1982.

Gunay, A. Application of nonlinear regression analysis for ammonium exchange by natural (Bigadic,) clinoptilolite. *J. Hazard. Mater.* v. 148, p. 708-713, 2007.

Harris, D.C. Análise Química Quantitativa. 5. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001. Cap. 8, p.152.

Hashem, M. Hauser, P. Smith, B. Wrinkle recovery for cellulosic fabric by means of ionic crosslinking. **Text. Res. J.** v. 73, p. 762-766, 2003.

Hashem, M. refaie, R. Hebeish, A. Crosslinking of partially carboxymethylated cotton fabric via cationization. **J. Cleaner. Prod.** v. 13, p. 947-954, 2005.

Ho, Y. S.; Porter, J. F.; Mckay, G. Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, **Water Air Soil Pollut.** v. 141, p. 1–33, 2002.

Jayaraman, K. Manufacturing sisal–polypropylene composites with minimum fibre degradation. **Compos. Sci. Technol.** v. 63, p. 367-374, 2003 .

Karthikeyan, K.G.; Tshabalala,; M. A. Wang, D. Use of Lignocellulose Materials as Sorption Media for Phosphorus Removal. 2002 ASAE Annual International Meeting / CIGR XVth World Congress Sponsored by ASAE and CIGR Hyatt Regency Chicago Chicago, Illinois, USA July 28-July 31, 2002.

Klemm, D.; Schumannb, D.; Udhardt, U.; Marsch, S. Bacterial synthesized cellulose — artificial blood vessels for microsurgery. **Prog. Polym. Sci.** v. 26, p.1561-1603, 2001.

Langmuir, I. The dissociation of hydrogen into atoms. lii. The mechanism of the reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 38, p. 1145-1156, 1916.

Laszlo, J. A. Preparing an Ion Exchange Resin from Sugarcane Bagasse to Remove Reactive Dye from Wastewater. **Text. Chem. Color.** v. 28, p. 13-17, 1996.

Laszlo, J.a., Simkovic, I. Chemical strategies for producing anion exchangers from ligninocellulosic residues to be used for removing textile dyes from wastewater. **Environ. Pollut. Control.** 1996.

Laufenberger, G.; Kunz, B.; Nystrom, M. Transformation of vegetable waste into value added products: (A) The upgrading concept; (B) Practical implementations. **Bioresour. Technol.**, v. 87, p. 167-198, 2003.

Lim, W.J, Liang, Y. T., Seib, P. A. Cationic OAT starch: Preparation and effect on paper strength. **Cereal Chem.** v. 69, p. 237-239, 1992.

Liu, Z. T. Yang, Y. Zhang, L. Liu, Z. W. Xiong, H. Study on the cationic modification and dyeing of ramie fiber. **Cellul.** v. 14, p. 337-345, 2007.

Metcalf & Eddy, "Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse". Mc Graw-Hill International Editions, 3. ed. 1991.

Mazucheli, J.; Achcar, A. Algumas Considerações em regressão não linear. **Maringá**, v. 24, p. 1761-1770, 2002.

Montgomery, D.C. Introdução ao controle estatístico da qualidade. 4.ed. Rio de Janeiro:LTC, 2004.

Mulinaria, D. R.; Lúcia, M.; Sílvia, C. P. da. Adsorption of sulphate ions by modification of sugarcane bagasse cellulose. **Carbohydr. Polym.** v. 74, p. 617-620, 2008.

Ngah, W.S.; Hanafiah, M. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review. **Bioresour. Technol.** v. 99, p. 3935-3948, 2008.

Orlando, U. S.; Baes, A. U.; Nishijima, w.; Okada, M. A new procedure to produce lignocellulosic anion exchangers from agricultural waste materials **Bioresour. Technol.** v. 83, p. 195-98, 2002.

Ortiz, n.; Susca, C.; Oliveira, K. M. R.; Bressiani, J. C. Estudo da estabilidade química da magnetita utilizada como adsorvedor na remoção de compostos orgânicos de soluções. **Cerâmica.** v. 49, p. 216-222, 2003.

Pal, S.; Mal, D.; Singh, R.P.; Cationic starch: an effective flocculating agent. **Carbohydr. Polym.** v. 59, p. 417-423, 2005.

Piveli, R. P.; Kato M. T. Qualidade Das Águas E Poluição: Aspectos Físico-Químicos. São Paulo: ABES, 2005.

Redlich, O.; Peterson, D. L. A Useful Adsorption Isotherm. **J. Phys. Chem.** v. 63, p. 1024-1024, 1959.

Ren, j. L.; Sun, R.C.; Liu, C. F.; Chao, Z. Y.; Luo, W. Two –steps preparation and thermal characterization of cationic 2-hydroxypropyl trimethylammonium chloride hemicellulose polymers from sugarcane bagasse. **Polym. Degrad. Stab.** v. 91, p. 2579-2587, 2006.

Rolleberg, H.; Wanderley, F.M. Situação Atual e Perspectivas para a Cultura do Coqueiro no Brasil. 1.ed. Aracaju: Disponível em [http://<www.cpatc.embrapa.br>](http://www.cpatc.embrapa.br) ISBN 1678-1953.

Rosa, M. F. ; Araújo, A. M. ; Crisóstomo, L. A ; Figueiredo, M. C. B. ; Cunha, E. A . Avaliação do potencial de aproveitamento do líquido da casca de coco verde. In: Encontro de Iniciação Científica da Embrapa Agroindústria Tropical, 2004, Fortaleza, 2004.

Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. 5 ed., Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1991.

Simkovic, I. Quaternization/crosslinking of starch with choline chloride/epichlorohydrin. **Carbohydr. Polym.** v. 34, p. 21-23, 2007.

Simkovic, I., Laszlo, J. A., Thompson, J.A., Preparation of a weakly basic ion exchanger by crosslinking starch with epichlorohydrin in the presence of NH₄OH. **Carbohydr. Polym.** v. 30, p. 25-30, 1996.

Simkovic, I. One-Step Quaternization/Crosslinking of starch with 3-chloro-2-hydroxypropylsmonium chloride/epichlorohydrin in the presense of NH₄OH. **Carbohydr. Polym.** v. 31, p. 47-51, 1996.

Simkovic, I. Preeparation of anion exchangers from beech sawdust and wheat straw. **Ind. Crops Prod.** v.10, p. 167-173, 1996.

Song, Y.; Hahn, H. H.; Hoffmann, E. Effects of solution conditions on the precipitation of phosphate for recovery: A thermodynamic evaluation. **Chemosphere.** v. 48, p. 1029-1034, 2002.

Song , Y.; Sun.; Shang, X.; Zhou, J.; Zhang, L. Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carries. **Biomacromol.** v. 9, p. 2259-2264, 2008.

Sperling, M.V. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3.ed. Belo Horizonte: UFMG, 2005.

Sperling, M.V. Lagoas de Estabilização. 2.ed.Belo Horizonte: UFMG, 2006.

Sperling, M.V. Lodos ativados. 2.ed.Belo Horizonte: UFMG, 2002.

Sperlin, M. V. Estudos e Modelagem da Qualidade da água de rios. 1. Ed. Belo Horizonte: UFMG, 2007.

Tavares, G.; Regina, C.; Ervim, L. Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. **J. Environ. Manage.** v. 90, p. 504-511, 2009.

Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S. Principais métodos de aracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Quim. Nova,** v. 24, p. 808-818, 2001.

United Nations. Waste-water treatment technologies: a general review. Economic and social commission for western asia. New York, 2003.

USEPA. National Primary Drinking Water Standards. July, 2002. <http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>. Acesso em: 12 jan.2009.

Vaaramaa, K.; Lehto, Jukka. Removal of metals and anions from drinking water by ion exchange. **Kaisa. Desalin.**, v. 155, p. 157-170, 2003.

Xua, X.; Gao, B.; Wang, W.; Yue, Q.; Wang, Y.; Ni, S. Adsorption of phosphate from aqueous solutions onto modified wheat residue: Characteristics, kinetic and column studies. **Colloids Surf., B.** v. 70, p. 46-52, 2009.

Xu, X.; Gao, B.; Wang, W.; Yue, Q.; Wang, Y.; Ni, S. **Colloids Surf., B.** v. 70, p. 46-52, 2009.

Walsh, S.; Diamond, D. Non-linear curve fitting using Microsoft Excel solver. **Talanta**, v. 42, p. 561-572, 1995.

wan w.s.; Ngah et. al. Equilibrium and kinetics studies of adsorption of copper (II) on chitosan and chitosan/PVA beads. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 34, p. 155-161, 2004.

Wartelle, L. H.; Marshall, W. E. Quaternized agricultural by-products as anion exchange resins. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 78, p. 157-162, 2006.

World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality [electronic resource]: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. – 3. ed.

WHO (2003) Sulfate in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/114).