



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Jéssica Cristine da Silva Evangelista

**ADSORÇÃO DE ETERAMINA POR *LUFFA CYLINDRICA* LAVADA EM
BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO VISANDO O TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE FLOTAÇÃO**

Belo Horizonte

2022

Jéssica Cristine da Silva Evangelista

**ADSORÇÃO DE ETERAMINA POR *LUFFA CYLINDRICA* LAVADA EM
BATELADA E EM COLUNA DE LEITO FIXO VISANDO O TRATAMENTO DE
EFLUENTES DE FLOTAÇÃO**

Versão Final

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia mineral

Orientadora: Prof^a. Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha

Belo Horizonte

2022

E92a

Evangelista, Jéssica Cristine da Silva.

Adsorção de eteramina por *Luffa Cylindrica* lavada em batelada e em coluna de leito fixo visando o tratamento de efluentes de flotação [recurso eletrônico] / Jéssica Cristine da Silva Evangelista. – 2022.

1 recurso online (115 f.: il., color.): pdf.

Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices e anexos: f. 96-114.

Bibliografia: f. 86-95.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Adsorção - Teses. 4. Águas residuais - Teses. 5. Bucha (Planta) -
Teses. 6. Eteramina - Teses. 7. Flotação - Teses. I. Rocha, Sônia Denise
Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia.
III. Título.

CDU: 622(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Adsorção de Eteramina por *Luffa Cylindrica* Lavada em Batelada e em Coluna de Leito Fixo Visando o Tratamento de Efluentes de Flotação**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Jéssica Cristine da Silva Evangelista**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Profª Sônia Denise Ferreira Rocha
Orientadora - Drª (UFMG)

Engº. Elbert Muller Nigri
Dr. (PNPD-CAPES)

Patrícia da Luz Mesquita
Drª (UFSJ)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 04 de março de 2022

AGRADECIMENTOS

Meu agradecimento inicial vai a Ti Senhor, pois estive comigo em todos os momentos. Por tantas vezes clamei e roguei a Ti pedindo uma luz, discernimento, coragem e força, e o Senhor nunca me abandonou. Hoje chego ao final deste caminho sentido em cada passo a sua presença, me encorajando e mostrando que eu sou capaz de, mais uma vez, provar a mim mesma o que eu consigo alcançar. Agradeço a Bom Jesus de Matozinhos por iluminar meus pensamentos e me dar clareza mostrando que meu caminho era a realização do mestrado, pois, foi aqui que cresci em vários sentidos e encontrei a minha força para realizações que, cheguei a achar, por tantas vezes, que não seria mais capaz de conseguir. Obrigada pela oportunidade de adquirir cada vez mais conhecimento, alegrias proporcionadas em cada momento de vitória e aprendizagem.

À minha mãe, Madelaine, e minha irmã, Paola, que em meio a tantas provações de força e coragem conseguiram andar ao meu lado me dando força e tendo a paciência de me escutar e aguentar os momentos em que achei que o estresse me tomaria por inteira. Agradeço a Deus por minha mãe e meu pai, Adelmo (*in memoriam*), pois sem a força e garra de ambos desde que minha irmã e eu éramos crianças, tanto lutaram por nossa educação, sempre participando das reuniões escolares, deveres de casa, além, de incentivarem a seguir uma vida de estudos e conhecimentos.

Obrigada mãe por sempre correr atrás e fazer de tudo pela nossa educação, as sextas e sábados que você trabalhava até 1h da manhã ou mais, fazendo escovas e arrumando unhas das suas clientes para que nossa educação chegasse ao patamar que você sempre sonhou para nós. Agradeço a minha irmã que sempre me ajudou com seus conhecimentos e que, também me encorajou a não desistir, e a acreditar mais que eu sou capaz, falando sempre que sou inteligente e que às vezes pareço não enxergar. Agradeço ao Álvaro, companheiro e amigo, a quem Deus colocou em meu caminho há 7 anos, alguém que sempre acreditou no meu potencial e sempre repete que mereço chegar a todos os lugares que conquisto, me ajudou pesquisando artigos na graduação e no mestrado, está ao meu lado quando me sinto cansada e desanimada e a quem compartilho alegrias, tristezas, momentos difíceis e principalmente os alegres e de conquistas.

Agradeço de uma forma profunda e muito grata aos meus dois melhores amigos/irmãos Luana Pereira e Rabigdonataro Rodrigues. Luana, como sou grata por todas as vezes que precisei daquele ombro amigo e você estava lá. Sem suas palavras e força talvez nem ao final deste mestrado eu teria chegado, pois foi você, que por três vezes, me convenceu a não largar tudo e desistir de continuar. Agradeço ao Rabig por sempre ficar ali de prontidão para me ajudar e

me lembrar de que eu conseguiria sim e ai de mim se desistisse. Sem vocês com certeza seria mais difícil, sem vocês várias conquistas seriam incompletas.

Agradeço de coração à minha orientadora, Prof^a Dra. Sônia Denise Ferreira Rocha, pois, desde o primeiro e-mail que enviei pedindo uma reunião para tentar o mestrado, me recebeu com todo carinho, paciência (que ela tem e muito comigo) e doçura. Obrigada Sônia por acreditar que eu conseguiria mesmo quando eu mesma havia pensado em desistir. Você me mostrou que desistir não é o caminho, por mais difícil que seja, por mais que eu erre várias vezes. Você me mostrou que é possível reaprender e aprender sempre, que é necessário ter paciência e muita calma, que é errando que se aprende, que eu posso crescer e que eu cresci, mesmo tendo muito o que amadurecer ainda. Agradeço a Isadora Rocha Gomes pelo apoio realizado em um momento de necessidade, com tanta boa vontade e competência.

Agradeço a Eni, que vibra por minhas vitórias, na mesma intensidade que a minha mãe. Que sempre me fala “Pedi a Santa Rita para você conseguir”, e que me trata como uma filha. Agradeço aos meus tios e tias, primos e primas, e a família do Álvaro que andam comigo e torcem pelas minhas vitórias. Que me perguntam e ficam felizes com as graças que conquisto ao longo do caminho. Ao Iuri que me ajudou tantas vezes de muito bom grado e eficiência.

Pelo apoio, agradeço muito ao Dr. Elbert Nigri e ao MSc. André Santos que sempre me ajudaram quando necessitei. Ao Prof. Dr. Antônio Clark Peres pela amizade e colaborações disponibilizadas. Agradeço também, as minhas professoras da graduação, Dra. Maria Helena Walter, MSc. Jéssica de Souza Madureira Leite e a MSc. Patrícia Maria Barragán Fratteezi Dutra pelo apoio quando solicitei, auxiliando e colaborando quando decidi entrar para o mestrado. À Dra. Renata Braga, Dr. Ricardo Faria e a Prof^a. Dra. Vanessa de Freitas Cunha Lins por me auxiliarem em como proceder em relação à entrada na UFMG e pela iniciação científica que fiz com vocês, passagem de grande aprendizagem para mim.

Ao Elnatã Evangelista, MSc. Beatriz Araújo, Msc. Cássia Ribeiro Souza e a Dhayannie Galdino que me auxiliaram ao longo dessa jornada, sempre com muita atenção e dedicação. Agradeço e muito a Dra. Mayara Cele Gonçalves Santos que mesmo conhecendo ao final desta jornada me auxiliou e motivou tanto, ficando ao meu lado neste momento.

Ao CNPq e à FAPEMIG agradeço o suporte financeiro aos projetos que possibilitaram a realização desta pesquisa. À UFMG e ao PPGEM, professores, funcionários, colaboradores e aos colegas do mestrado e doutorado que adquiri nesta jornada. Aos colegas do grupo de pesquisa MinPEnv.

À Clariant pela disponibilização do Flotigam EDA 3C.

Aos meus ex-alunos de aprendizagem Industrial (primeira turma que lecionei) pelo apoio e interesse pela minha pesquisa. E agradeço aqueles que contribuíram de forma direta e/ou indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Acho que fiz tudo do jeito melhor, meio torto, talvez,
mas tenho tentado da maneira mais bonita que sei!”*

Caio Fernando Abreu

RESUMO

Eteraminas (EDA) são comumente utilizadas como reagente coletor de quartzo na concentração de minérios de ferro e outros, com ganga silicatada, por flotação. O reuso da água no processo mineral, bem como a qualidade dos corpos hídricos que recebem os efluentes, podem ser beneficiados com a remoção das aminas da fase líquida. Estudos sobre os impactos das eteraminas contidas nos efluentes do beneficiamento mineral ainda são escassos, mas devido à crise hídrica, impactos desconhecidos podem surgir do não tratamento desses efluentes. No presente trabalho a *Luffa cylindrica* foi utilizada como bioissorvente de eteraminas contidas em efluentes sintéticos de flotação por adsorção em batelada e em coluna de leito fixo. A preparação do bioissorvente envolveu etapas de lavagem com a liberação dos extrativos medida pela DQO da água, sem controle de pH e temperatura. Em três estágios de lavagem de 60min, em corrente cruzada, a DQO foi reduzida de 217mg/L para 42mg/L no primeiro estágio e para 36mg/L no terceiro estágio. Para a escolha do sistema com desempenho e estabilidade experimental para os ensaios de adsorção em batelada, três configurações diferentes foram avaliadas: sistema de rolos, sistema de jarros (*jar test*) e agitador de frascos shaker, em temperatura de 26°C e agitações de 48; 76; 100; 150 e 180rpm, e concentrações de eteramina de 50 e 100mg/L, sem ajuste de pH. O agitador tipo shaker apresentou maior estabilidade e facilidade no manuseio, em velocidade de agitação de 150rpm. A adsorção utilizando razão adsorvente/solução de 4g/L alcançou o equilíbrio em 40min, com remoções de eteramina iguais a 71,5% e 58,8% para concentrações iniciais de eteramina de 50mg/L e 200mg/L, respectivamente. O efeito do pH a 22°C, para concentração inicial de EDA (eteramina) de 150mg/L e agitação a 150rpm em 2 horas para os pH's 7,5; 8,5; 9,5 e 10,5 foi avaliado. Observou-se que o controle e mudança do pH de 7,5 para 9,5 proporciona um pequeno aumento da quantidade adsorvida, mas, um aumento subsequente prejudica levemente a adsorção. Nos ensaios cinéticos em batelada e medida indireta da concentração de EDA por Carbono Orgânico Total (COT), a capacidade de adsorção foi de 7,98mgCOT/g ($C_i=50\text{mg/L}$) e 22,47mgCOT/g ($C_i=200\text{mg/L}$) e o modelo cinético que melhor se ajustou foi o de pseudo segunda ordem. Os modelos de isotermas de adsorção de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips apresentaram melhores ajustes aos dados experimentais, com coeficientes de correlação iguais a 0,9830, 0,9825 e 0,9824, respectivamente. Em sistemas de adsorção em coluna de leito fixo com 13mm de diâmetro e 25cm de altura, fração de ocupação do leito de 0,20-0,26 e porosidade acima de 60%, as curvas de ruptura foram bem representadas pelo modelo de Yan. Em pH 7,5 a 26°C, foram avaliados o efeito da altura do leito (5, 10, 15 e 20cm), vazão de alimentação (3,2; 8,9; 14,5 e 22,8ml/min), concentrações iniciais de EDA de 50mg/L e 150mg/L e taxas de aplicação superficial (2,411; 6,705; 10,924 e 17,177ml/cm².min). Observou-se que em maiores taxas de aplicação (17,177ml/cm².min) a coluna tende a um esgotamento mais rápido, entretanto verificou-se uma maior estabilidade do sistema utilizando taxas de aplicação mais baixas (6,705ml/cm².min). Alturas do leito de 15cm e 20cm e vazões de 8,9ml/min e 14,5ml/min propiciaram uma maior estabilidade operacional observada a partir de uma menor dispersão de resultados. De modo geral a razão C/Co na saída da coluna subiu rapidamente a valores próximos a 0,4, indicando uma adsorção rápida, mas que segue por períodos longos, antes da exaustão do leito. A partir dos resultados obtidos pode-se inferir que a adsorção em coluna, para eteraminas pela *Luffa cylindrica* apresenta potencial de utilização para o tratamento de efluentes líquidos contendo concentrações residuais de amina.

Palavras-chave: *Luffa Cylindrica*. Eteramina. Adsorção. Águas Residuais. Flotação

ABSTRACT

Etheramines are commonly used as quartz collector reagent in the concentration of iron ores and others, with silicate gangue, by flotation. The water reuse in mineral processing as well as the quality of hydric bodies that receive the effluents can be benefited from the removal of amines from the liquid phase. Studies on the impacts of etheramines contained in wastewater from mineral processing are still scarce, but due to the water crisis, unknown impacts may arise from not treating these effluents. In the present study, synthetic effluents containing etheramines were treated by adsorption, both in batch and in a fixed bed column, using *Luffa cylindrica* as biosorbent. The biosorbent preparation involved a washing step and the release of extractives from the material was determined by COD measures. In three cross-current washing stages of 60 min, the COD was reduced from 217mg/L to 42mg/L in the second stage and to 36mg/L with an additional third stage. Three different configurations of batch adsorption systems were evaluated: roller system, jar-test and flasks shaker. The shaker system showed greater stability and more ease handling, with a stirring rate of 150rpm. The adsorption using the adsorbent/solution ratio of 4g/L reached the equilibrium in 40min, with etheramine removals equal to 71.5% and 58.8% for initial EDA concentrations of 50mg/L and 200mg/L, respectively. The effect of pH (7.5; 8.5; 9.5 and 10.5) on the amount adsorbed at 22°C, for an initial EDA concentration of 150mg/L, agitation of 150rpm in 2 hours was investigated. It was observed that the control and increase of the pH from 7.5 to 9.5 provided a small increase in the amount adsorbed, but a subsequent rise slightly impacted the adsorption. At equilibrium, the adsorption capacity was 7.98mgTOCg/g ($C_i=50\text{mg/L}$) and 22.47mgTOC/g ($C_i=200\text{mg/L}$) and the adsorption kinetics was well represented by a pseudo second order kinetic equation. The Freundlich, Redlich-Peterson and Sips adsorption isotherm models were similar with better fits, with correlation coefficients equal to 0.9830, 0.9825 and 0.9824, respectively. In a semi-continuous adsorption system (column of 13mm in diameter and 25cm in height, bed occupancy fraction of 0.20-0.26 and porosity above 60%) the breakthrough curves were well represented by the Yan model. At pH-7.5 and 26°C, the effect of bed height (5, 10, 15 and 20cm), feed flowrate (3.2; 8.9; 14.5 and 22.8ml/min) and initial EDA concentrations of 50mg/L and 150mg/L were evaluated. It was observed that at higher application rates (17.177ml/cm².min) the column tends to a fast exhaustion, however, there was greater stability using a lower surface application rate (6.705ml/cm².min). In general, the C/Co ratio at the exit of the column rose rapidly to values close to 0.4, indicating a rapid adsorption, but that was followed for long periods, before the exhaustion. The shortest exhaustion time was 60min for $h_L=10\text{cm}$ for the highest superficial application rate of 17.177ml/min.cm² and the longest time was 360min for the lowest superficial application rate (2.411ml/min.cm²). From the results obtained, it can be inferred that the column adsorption of etheramines by *Luffa cylindrica* presents high potential for use in the treatment of liquid effluents containing residual concentrations of amine.

Keywords: *Luffa Cylindrica*. Etheramines. Adsorption. Wastewater. Flotation.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS.....	31
FIGURA 3.2 – CURVA DE RUPTURA GENÉRICA PARA ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO.....	37
FIGURA 3.3 – REPRESENTAÇÃO DA ZTM NA COLUNA DE ADSORÇÃO DE LEITO FIXO (ZTM: ZONA DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA; C_0 : CONCENTRAÇÃO INICIAL).....	38
FIGURA 3.4 – BUCHA VEGETAL <i>LUFFA CYLINDRICA IN NATURA</i>	49
FIGURA 4.1 – BUCHA VEGETAL (<i>LUFFA CYLINDRICA IN NATURA</i>) EM UNIDADES DE 3CM CADA.	52
FIGURA 4.2 – LAVAGEM DA BUCHA VEGETAL EM SISTEMA DE ROLOS COM FRASCOS CONTENDO 10G DE BUCHA VEGETAL E 1L DE ÁGUA.	53
FIGURA 4.3 – PROCESSO DE LAVAGEM DO BISSORVENTE, SEM CONTROLE DE TEMPERATURA E PH, COM PROPORÇÃO DE 10G DE BUCHA PARA 1L DE ÁGUA DE TORNEIRA E 60 MINUTOS PARA CADA ESTÁGIO.	54
FIGURA 4.4 – BUCHA CORTADA PARA ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.	55
FIGURA 4.5 – IMAGEM DA DISTRIBUIÇÃO DE FASES NA DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMINA PELO MÉTODO COLORIMÉTRICO DO VERDE DE BROMOCRESOL.	60
FIGURA 4.6 – ANALISADOR DE CARBONO ORGÂNICO TOTAL SHIMADZU TOC-L.....	60
FIGURA 4.7 – COLUNA DE LEITO FIXO DE 5CM DE ALTURA (ESQUERDA) E 15CM DE ALTURA (DIREITA)...	61
FIGURA 5.1 – MICROGRAFIAS DE FIBRAS DE <i>LUFFA CYLINDRICA</i> OBTIDAS EM MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).	62
FIGURA 5.2 – EVOLUÇÃO DA LIBERAÇÃO DE ORGÂNICOS DETERMINADOS PELA DQO PARA LAVAGEM EM CORRENTE CRUZADA EM ESTÁGIOS DE 60MIN DA BUCHA VEGETAL COM ÁGUA EM TEMPERATURA AMBIENTE E RAZÃO SÓLIDO-LÍQUIDO DE 10G/L.	63
FIGURA 5.3 – VALORES DE COT PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE ETERAMINA (FLOTIGAM EDA 3C DA CLARIANT).	64
FIGURA 5.4 - % DE REMOÇÃO DA ETERAMINA PARA DIFERENTES SISTEMAS EXPERIMENTAIS E AGITAÇÃO, PARA CONCENTRAÇÕES INICIAIS DE EDA DE A) 50MG/L (COT= 48,26MG/L) E B) 100MG/L (COT= 76,92MG/L), AGITAÇÃO: ROLO (48RPM E 76RPM); JAR TEST E SHAKER (100RPM, 150RPM E 180RPM)	65
FIGURA 5.5 – CONCENTRAÇÃO DE ORGÂNICOS TOTAIS (MG/L) EM FUNÇÃO DO TEMPO (MIN), COT (50MG/L) = 43,79MG/L E COT (200MG/L) = 145,86MG/L DURANTE A ADSORÇÃO POR <i>LUFFA CYLINDRICA</i> A 24°C E PH 7,4 (50MG/L) E 8,9 (200MG/L).	66
FIGURA 5.6 – CINÉTICA DE PSEUDO SEGUNDA ORDEM 50MG/L (COT = 43,79MG/L, PH 7,4) E 200MG/L (COT = 145,86MG/L, PH 8,9) NA ADSORÇÃO DE ETERAMINAS POR <i>LUFFA CYLINDRICA</i> A 24°C.....	68
FIGURA 5.7 – ISOTERMAS DE FREUNDLICH, REDLICH-PETERSON E SIPS PARA ADSORÇÃO EM BATELADA DE EDA EM <i>LUFFA CYLINDRICA</i> , T=25,5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) E PH ENTRE 5,6 - 8,8.	69
FIGURA 5.8 – CAPACIDADE DE ADSORÇÃO NO EQUILÍBRIO <i>VERSUS</i> PH. CONCENTRAÇÃO EDA = 150MG/L (COT=127MG/L), T = 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), EM 120 MINUTOS.....	71
FIGURA 5.9 – COLUNA DE LEITO FIXO DE ÁGUA DESTILADA, T=23,1°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) E PH 7,5, COT=0,985 E PH 7,5.....	73

FIGURA 5.10 – EFEITO DA ALTURA DO LEITO TESTE 1 ($H_L=20\text{CM}$), 2 E 7 ($H_L=15\text{CM}$), $Q_S=6,705\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$, $C_0 = 150\text{MGCOT}/\text{L}$ E $F_L=0.20$	74
FIGURA 5.11 – EFEITO DA ALTURA DO LEITO PARA OS TESTES 3 ($H_L=15\text{CM}$), 4 ($H_L=20\text{CM}$), 6 ($H_L=10\text{CM}$) E 8 ($H_L=5\text{CM}$) E $Q_S=17,177\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$, CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE EDA = $150\text{MGCOT}/\text{L}$ E $F_L=0.23$ (3,6 E 8) E $F_L = 0,26$ (4).....	75
FIGURA 5.12 – EFEITO DA TAXA DE APLICAÇÃO SUPERFICIAL $Q_S=6,705\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$ (1), $17,177\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$ (4) E $10,924\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$ (5), CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE EDA= $150\text{MGCOT}/\text{L}$, $H_L=20\text{CM}$, $F_L=0.20$ (1) E $F_L = 0,26$ (4 E 5).....	77
FIGURA 5.13 – EFEITO DA ALTURA DO LEITO PARA $Q_S=2,411\text{ML}/\text{CM}^2.\text{MIN}$, CONCENTRAÇÃO DE ALIMENTAÇÃO DE EDA = $50\text{MGCOT}/\text{L}$ E $F_L=0.23$	79
FIGURA 5.14 – ESQUEMA DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE CONTENDO AMINA UTILIZANDO A LUFFA CYLINDRICA COMO MEIO BIOSORVENTE EM COLUNA DE LEITO FIXO.	82
FIGURA A.1 – ERRO PADRÃO DA DETERMINAÇÃO DE DQO.....	97
FIGURA B.1 – CURVAS DE CALIBRAÇÃO ANALÍTICA DA DQO (A) FAIXA BAIXA ($<90\text{MGO}_2/\text{L}$) E (B) FAIXA ALTA ($>100\text{MGO}_2/\text{L}$).....	101

LISTA DE TABELAS

TABELA I.3 – OPERAÇÕES UNITÁRIAS FUNDAMENTAIS NO PROCESSAMENTO MINERAL (ADAPTADO DE LUZ ET AL., 2010; VALADÃO E ARAUJO, 2007).....	21
TABELA II.3 – ESTUDOS DE ADSORÇÃO DE ETERAMINAS UTILIZANDO DIFERENTES ADSORVENTES	28
TABELA III.3 – DESCRIÇÃO DA CLASSIFICAÇÃO DAS ISOTERMAS (ADAPTADO DE THOMMES ET AL., 2015)	31
TABELA I.5 – PARÂMETROS CINÉTICOS DE ADSORÇÃO DA ETERAMINA POR LUFFA CYLINDRICA A 24°C E PH 7,4 (50MG/L) E 8,9 (200MG/L).....	67
TABELA II.5 – EQUAÇÕES DE FREUNDLICH, REDLICH-PETERSON E SIPS.	69
TABELA III.5 – ISOTERMAS DE ADSORÇÃO EM BATELADA AVALIADAS PARA ADSORÇÃO DE EDA EM LUFFA CYLINDRICA A 25,5°C (±1°C) E PH (VARIAÇÃO) 5,6 - 8,8.....	70
TABELA IV.5 – PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE THOMAS, CLARK, YAN E ADAMS-BOHART PARA OS TESTES COM ALTURAS DE 20CM, 15CM (MÉDIA DOS TESTES 2 E 7)	74
TABELA V.5 – PARÂMETROS DE AJUSTE DOS MODELOS DE THOMAS, CLARK, YAN E ADAMS-BOHART PARA OS TESTES 3, 4, 6 E 8.....	76
TABELA VI.5 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE THOMAS, CLARK, YAN E ADAMS-BOHART PARA OS TESTES 1, 4 E 5, QS=6,705ML/CM ² .MIN (1), 17,177ML/CM ² .MIN (4) E 10,924ML/CM ² .MIN (5).....	77
TABELA VII.5 – PARÂMETROS DOS MODELOS DE THOMAS, CLARK, YAN E ADAMS-BOHART PARA OS TESTES 10 E 13, 11 E 12.....	78
TABELA VIII.5 – PARÂMETROS RESULTANTES DA ADSORÇÃO DE ETERAMINA EM COLUNA DE LEITO FIXO COM 13MM DE DIÂMETRO E 25CM DE ALTURA. VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE AMINA, PH E TEMPERATURA.	80
TABELA IX.5 – VALORES DOS TESTES DE ADSORÇÃO DE ETERAMINA EM COLUNA DE LEITO FIXO.	81
TABELA I.A – RESULTADOS DAS TRIPLICATAS SEGUIDOS DOS VALORES	97
DE MÉDIA E DESVIO PADRÃO.	97
TABELA I.B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DE SISTEMAS EXPERIMENTAIS E EFEITO DE AGITAÇÃO.....	98
TABELA II.B – VALORES DAS LEITURAS DO COT EM COMPARAÇÃO COM AS CONCENTRAÇÕES DE AMINA.98	
TABELA III.B – RESULTADOS DOS ENSAIOS DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO	99
TABELA IV.B – RESULTADOS DOS TESTES DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	100
TABELA V.B – VALORES DAS LEITURAS DO COT EM COMPARAÇÃO COM AS CONCENTRAÇÕES DE AMINA.102	
TABELA I.C – RESULTADOS DO TESTE DO BRANCO EM COLUNA DE LEITO FIXO	103

LISTA DE NOTAÇÕES

ANA	Agência Nacional das Águas
BIF	<i>Banded Iron Formations</i>
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EDA	Eteramina
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração;
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
ONU	Organização das Nações Unidas
PCC	Captura Pós-Combustão
TOC	Carbono Orgânico Total
UNESCO	United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization
Uv-Vis	Ultravioleta visível
ZTM	Zona de Transferência de Massa

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVOS	20
2.1	OBJETIVO GLOBAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	USO DA ÁGUA NA MINERAÇÃO	21
3.2	PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS DE FERRO E USO DA ÁGUA	23
3.3	AMINAS	25
3.4	ADSORÇÃO.....	29
3.4.1	<i>Cinética de Adsorção</i>	34
3.4.2	<i>Adsorção em Coluna de Leito Fixo</i>	36
3.4.3	<i>Capacidade Adsorptiva da Coluna</i>	38
3.4.4	<i>Avaliação de desempenho da adsorção em leito fixo</i>	43
3.5	<i>LUFFA CYLINDRICA</i> : BIOSSORVENTE	48
4	METODOLOGIA	52
4.1	LAVAGEM DA BUCHA <i>LUFFA CYLINDRICA</i>	52
4.2	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM BATELADA.....	55
4.2.1	<i>Comparação de Sistemas Experimentais e Efeito da Agitação</i>	55
4.2.2	<i>Ensaio Cinéticos</i>	56
4.2.3	<i>Isoterma de Adsorção</i>	57
4.3	ANÁLISE QUÍMICA	58
4.3.1	<i>Demanda Química de Oxigênio (DQO)</i>	58
4.3.2	<i>Análise da Concentração de Eteramina</i>	59
4.3.3	<i>Análise de Carbono Orgânico Total (COT)</i>	60
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	61
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	LAVAGEM DA BUCHA <i>LUFFA CYLINDRICA</i>	62
5.2	ADSORÇÃO EM BATELADA	63
5.2.1	<i>Comparação de Sistemas Experimentais e Efeito da Agitação</i>	63
5.2.2	<i>Ensaio Cinéticos</i>	65
5.2.3	<i>Isotermas de Adsorção</i>	68
5.3	ADSORÇÃO EM COLUNA DE LEITO FIXO	72
5.4	COLUNAS DE ADSORÇÃO EM TRATAMENTO DE EFLUENTES.....	81
6	CONCLUSÕES	83
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	85

REFERÊNCIAS.....	86
APÊNDICE.....	96
ANEXO I – FISPQ DO FLOTIGAM EDA 3C.....	104

1 INTRODUÇÃO

Além da crescente geração de emissões sólidas, atmosféricas e líquidas da indústria em geral, é importante salientar o abundante uso da água, cujo consumo cresceu seis vezes nos últimos cem anos, e que, desde a década de 1980 vêm aumentando em 1% ao ano devido ao crescimento populacional. Segundo a Unesco, a demanda mundial de água aumentará nessa proporção até 2050 devido ao acréscimo no uso tanto industrial quanto doméstico, ao desenvolvimento econômico, além, das variações climáticas (UNESCO, 2019; 2020). Várias regiões no planeta sofrem com a escassez da água em alguns períodos do ano, uma vez que, com reservatórios em baixa, ocorre o estresse hídrico em locais onde há usualmente água abundante. Todas essas questões agravam a degradação dos ecossistemas ocasionando perdas na biodiversidade e reduzindo a capacidade de autodepuração do meio, afetada também pelo uso da água na agricultura, que responde por um consumo total de 69%, além, do consumo dos setores de pesca e lazer (UNESCO, 2020).

A ONU, Organização das Nações Unidas (2020), vem alertando sobre o mau uso desse recurso natural e sua eminente escassez desde 1977, quando se iniciaram debates mundiais sobre problemas envolvendo a água potável, na Conferência das Nações Unidas para a Água e, posteriormente, em 1992 na Conferência Internacional sobre Água e Meio Ambiente (Dublin-Irlanda). É de conhecimento público a ocorrência de estudos e pesquisas para tentar evitar/abrandar ao máximo os impactos negativos causados pela falta de água no mundo como, por exemplo, impactos na economia, sobrevivência e qualidade da vida humana e das diversas espécies da fauna e da flora, sendo explícitas as formas nas quais os efluentes gerados não tratados e/ou, a não recuperação da água afetam o meio ambiente (OLIVEIRA e LUZ, 2001; SÁNCHEZ, 2015).

Na área da mineração a situação não é diferente. O processamento mineral produz concentrados e rejeitos, sendo então estes últimos usualmente dispostos em barragens, prática que vem sendo reavaliada e questionada devido aos riscos ambientais e de segurança associados (IBRAM, 2016; SOUZA JUNIOR; MOREIRA e HEINECK, 2018). No processamento mineral como um todo, são utilizados inúmeros produtos químicos que visam maior eficiência dos processos. Substâncias orgânicas

apresentam destaque principalmente na concentração de minérios, uma vez que, estas são utilizadas em variadas concentrações e diferentes etapas na forma de reagentes coletores, depressores, auxiliares de filtração, floculantes, dispersantes, espumantes, entre outros (LUZ et al., 2010).

O uso da água na mineração ocorre nas operações de moagem, separação granulométrica, concentração, redução de emissão de material particulado, dentre outras (BICHUETI et al., 2014). Nas últimas duas décadas houve cerca de 80% de aumento no consumo total de água no Brasil e prevê-se que, até 2030 haverá um adicional de 26% (ANA, 2019). No processo mineral, a flotação é o método que mais utiliza água e, segundo Bichueti et al. (2014), o uso se encontra em torno de 1,9m³ a 3,0m³ de água por tonelada de minério.

No mundo, o consumo de água anual nos processos minerais varia entre sete e nove bilhões de m³ de água (BRASIL MINERAL, 2018). Dessa forma, a busca por uma máxima recuperação e reuso da água vem norteando ações nas indústrias. Destaca-se, principalmente, a etapa de flotação onde o consumo da água é elevado e onde sua qualidade é alterada pelo uso de reagentes diversos.

Usualmente, na flotação, são adicionadas de 20g a 200g de eteramina (EDA) por tonelada de minério, dependendo da composição e qualidade desejada para o concentrado. Estima-se, segundo Colling e Rizzo (2017); Gomes (2016) e Neder e Filho, (2006) que as mineradoras brasileiras utilizam de 5.000t/ano a 15.000t/ano de aminas em seus processos de concentração, mas isso depende dos volumes de minérios concentrados por flotação. Portanto, esses valores são indicativos da quantidade de eteramina emitida para o meio ambiente, seja contida nos sólidos nas barragens, seja através dos lançamentos de efluentes líquidos nos cursos hídricos brasileiros.

Estudos visando incrementar a reutilização da água após a remoção de contaminantes presentes têm sido reportados na literatura, sendo utilizados processos de separação por membranas (ANDRADE et al., 2014; GALVÃO e GOMES, 2015), adsorção (COELHO et al., 2014; MEMLAK, 2019; OLIVEIRA e LUZ, 2001; WORCH, 2012), eletrocoagulação-flotação (JOÃO et al., 2018), osmose inversa (JUNIOR e

PAWLOWSKY, 2007), precipitação química (MARGUTI; FILHO e PIVELI, 2008), entre outros, dependendo do tipo da substância contida.

Além da importância do reúso da água na indústria é necessário observar que os reagentes químicos utilizados ao longo do processamento são incorporados à água de processo, como já citadas, as eteraminas, largamente empregados na etapa de flotação de minérios de ferro e também de minérios fosfáticos (FURTADO, 2017; MENDES et al., 2018). Nesses processos, a N-alquiloxiopropamina, mais conhecida como eteramina, após a etapa de flotação, se distribui entre a água de processo e nos rejeitos de quartzo, sendo destinada para as barragens de rejeitos, constituindo-se, portanto, em uma fonte adicional de alteração das características da água. Uma vez presentes no ambiente aquático, as eteraminas (EDA) reduzem a taxa de absorção do oxigênio, reduzindo a velocidade de depuração natural, devido à toxicidade exercida sobre os microrganismos que atuam na decomposição de compostos orgânicos presentes nos efluentes (GOMES, 2016; SAMPAIO et al., 2018). Fernandes et al. (2019) relatam que inúmeras aminas possuem potencial toxicidade à saúde humana e animal e em caso de contato e/ou ingestão da água contaminada, pode haver irritação à pele, olhos, vias respiratórias e mucosas. Dessa forma, estudos vêm buscando apresentar alternativas para reduzir o conteúdo de aminas da água do processo mineral, apesar de não haver na legislação brasileira um parâmetro de lançamento de efluentes específico para a concentração de aminas.

A adsorção, técnica de uso potencial na redução de compostos orgânicos e inorgânicos de efluentes industriais, quando em concentrações baixas, vem sendo aplicada para o caso das aminas (BASTOS, 2018; FERNANDES et al., 2019; FRANCO, 2019; LEAL, 2010; LEAL et al., 2019; LIMA e QUIRINO, 2003; MAGRIOTIS et al., 2010). Estudos prévios realizados pelo Grupo de Processamento Mineral e Meio Ambiente – DEMIN demonstraram a afinidade da bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) por aminas, e duas dissertações de mestrado foram desenvolvidas, sendo elas a de Bastos (2018) e de Franco (2019). O objetivo central do projeto é estabelecer uma tecnologia utilizando a bucha vegetal, que possa ser usada tanto para remediação *in situ* quanto para o tratamento de efluentes contendo eteraminas.

Nos estudos prévios de Bastos (2018), a *Luffa cylindrica* foi cominuída e funcionalizada com ácido cítrico e apresentou uma capacidade de adsorção de amina em COT (Carbono Orgânico Total) de 10,79mg/g a 30°C e pH 10 (13,85mgEDA/g), enquanto o trabalho de Franco (2019) indicou que, sem funcionalizar e sem cominuir a bucha vegetal, após uma lavagem com água, obteve-se uma capacidade de adsorção máxima de 41,02mg/g de EDA, em pH 9,5 a 35°C (32,5mgCOT/g). Entretanto, algumas lacunas ainda precisam de avaliação, tais como, o processo de preparação do biossorvente e a avaliação de desempenho em sistemas de leito fixo, para fornecer parâmetros e critérios de projeto para a construção de mantas e/ou uso do material em colunas. Neste contexto, a escassez hídrica e a consequente necessidade de reuso da água na mineração contendo aminas motiva a busca por tecnologias de tratamento eficazes e ambientalmente amigáveis. Portanto, esse trabalho visou adequar o processo de preparação da bucha vegetal e avaliar a adsorção da eteramina de soluções aquosas em sistema batelada e em coluna de leito fixo, utilizando a bucha vegetal produzida na região de Bonfim-MG como biossorvente.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Global

O objetivo global do presente trabalho é avaliar a capacidade de adsorção de eteraminas contidas em soluções aquosas sintéticas pela bucha (*Luffa Cylindrica in natura*) em coluna de leito fixo, visando sua potencial aplicação como bioissorvente, no contexto de tratamento de efluentes do processamento mineral que inclua a flotação como etapa de concentração.

2.2 Objetivos Específicos

- Definir os parâmetros tempo, concentração de sólidos e número de estágios para a lavagem adequada da bucha vegetal;
- Determinar as capacidades adsorptivas da bucha lavada em sistema batelada, em temperatura ambiente, utilizando medidas de COT ou DQO como parâmetro indireto da concentração de amina;
- Realizar a adsorção da amina em sistema semi-contínuo e determinar a curva de ruptura do sistema em temperatura ambiente;
- Avaliar a dinâmica da capacidade de adsorção da eteramina em colunas de adsorção de leito fixo utilizando modelos típicos da literatura.
- Propor um sistema de tratamento de efluentes considerando os resultados anteriores associados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Uso da água na mineração

A prática da mineração envolve desde a pesquisa de recursos minerais no subsolo até a extração do minério, com o propósito de obter produtos para uso em indústrias químicas, cerâmicas, metalúrgicas, dentre outras (CHAVES, 2006). Ou seja, o minério necessita passar por um processamento após a lavra, combinação de algumas das operações unitárias apresentadas na Tabela I.3 (LUZ et al., 2010; MUNIZ e FILHO, 2006; VALADÃO e ARAUJO, 2007).

Tabela I.3 – Operações Unitárias fundamentais no Processamento Mineral (Adaptado de LUZ et al., 2010; VALADÃO e ARAUJO, 2007).

OPERAÇÕES UNITÁRIAS	DESCRIÇÕES
Redução de tamanho	Fragmentação (cominuição) das partículas por operações de britagem (primária, secundária, terciária e quaternária) e moagem.
Classificação das partículas	Separação e classificação das partículas fragmentadas no tamanho especificado, compreendendo operações de peneiramento, classificação hidráulica ou mecânica.
Concentração	Separação dos minerais úteis dos não úteis (sem valor econômico) por concentração densitária, magnética, eletrostática, flotação entre outras.
Separação Sólido/Líquido	Adequação das concentrações de sólido nas operações e recuperação da água utilizada no processo por espessamento, filtragem, centrifugação etc.
Secagem	Retirada de umidade do concentrado para ser direcionado ao mercado.

A mineração interfere de modo direto nas águas tanto subterrâneas quanto superficiais, acarretando implicações hidrológicas, econômicas e ambientais, mesmo após o término das atividades no local (ANA, 2019; ANDRADE et al., 2006; BICHUETI et al., 2014). Segundo a ANA, em 2018, o setor mineral brasileiro captou do meio ambiente cerca de 1,7% da água, correspondendo a 34,8m³/s do total captado, que foi de 2.048m³/s. Estudos apontam que até 2030 a captação de água aumentará em 26% (ANA, 2019; ANDRADE et al., 2006; BICHUETI et al., 2014).

Por muito tempo a água não era considerada um bem econômico, porém, devido ao incremento de sua escassez, o problema tem sido olhado com maior preocupação e,

portanto, o reuso desse recurso é essencial na manutenção das atividades humanas (OLIVEIRA e LUZ, 2001). Como exemplo, pode-se citar a Lei nº 9.433, de 8 de janeiro de 1997 (CASA CIVIL, 1997), conhecida como Lei das Águas, onde a eficiência na gestão visa o uso sustentável e múltiplo dos recursos hídricos (ANDRADE et al., 2006).

A flotação é uma das etapas necessárias para a concentração de minérios e envolve as interfaces água/ar e água/mineral durante a separação do mineral-minério dos minerais de ganga (CHAVES, 2009; CHAVES et al., 2010; LEJA, 1982). A flotação em espuma ou “*froth flotation*” é realizada através da dispersão das partículas minerais no meio aquoso associada com a ação de reagentes específicos nas interfaces (CHAVES, 2009).

Todo o processo de flotação é realizado em polpa, sob constante agitação mecânica ou pneumática, a fim de que as partículas capturadas pelas bolhas de ar sejam transportadas da polpa para a espuma (que se transforma em espuma mineralizada) sendo assim, é possível a realização da coleta do mineral (YOVANOVIC, 1973). Tradicionalmente, a flotação de minérios de ferro é realizada por meio de flotação catiônica reversa onde, os reagentes surfactantes (eteraminas) são utilizadas como reagente coletor, com ação na interface sólido-líquido e também com ação espumante, com atuação na interface líquido-gás. Usualmente, o amido de milho gelatinizado é utilizado como depressor do mineral útil (hematita), impedindo a sua hidrofobização (CHAVES, 2006).

Para alcançar uma eficiência adequada no processo, a obtenção de uma espuma estável é essencial. Isso se dá pelo uso de reagentes espumantes, usualmente moléculas heteropolares, com grupos funcionais ativos e aptos a ser adsorvidos na interface líquido-ar. A formação de bolhas de ar estáveis o suficiente para permitir que o conjunto partícula-bolha flutue é requerida (LEJA, 1982).

Reagentes surfactantes são moléculas de duplo caráter, com atividade na superfície, ou seja, suas moléculas possuem um grupo R apolar e um grupo Z sendo a parte polar da molécula, conhecidas como anfipáticas. Pode-se mencionar também que o grupo R consiste na parte hidrofóbica enquanto Z na hidrofílica (NASCIMENTO, 2010). Os coletores são classificados com base na carga elétrica do grupo polar,

sendo categorizados de acordo com a estrutura da cadeia carbônica, além, do modelo específico do grupo funcional.

Coletores catiônicos são usualmente empregados na flotação de minerais com carga superficial negativa, sendo usualmente o nitrogênio o elemento comum presente em aminas e seus derivados. Coletores aniônicos são utilizados na flotação de óxidos e silicatos, destacando-se os carboxilatos, sulfonatos, alquil-sulfatos e hidroxamatos. Já os compostos não iônicos, principalmente os éteres e álcoois, que se adsorvem preferencialmente na interface líquido-ar, atuam conferindo uma estabilidade adequada às bolhas de ar (MONTE e PERES, 2010; NASCIMENTO, 2010).

A seletividade da flotação pode ser alterada por meio do uso de reagentes denominados depressores, que podem mudar a característica da interface sólido-líquido. Ou seja, os depressores se adsorvem em minerais específicos e visam impedir a ação do coletor na superfície dos minerais que não devem ser flotados e, dessa forma, possibilitam uma seletividade e maior eficiência na flotação (SANTANA, 2007; SARAIVA, 1999). Os depressores são adicionados ao sistema antes da adição do reagente coletor e, dessa forma “protegem” a superfície mineral de se tornar hidrofóbica.

Alguns reagentes com outras funções podem ser utilizados, e são classificados como ativadores, substâncias com a função de elevar a seletividade do coletor. Frequentemente são usados sais metálicos solúveis que produzem íons em solução, e alteram as interações na interface sólido-líquido e melhoram a recuperação metalúrgica. Para alguns autores os modificadores de pH podem ser apontados como ativadores, uma vez que a mudança de pH pode alterar a extensão de adsorção do coletor (BROD, 2012).

3.2 Processamento de minérios de ferro e uso da água

O Ferro (Fe) é um elemento químico bastante conhecido, o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e o metal de transição mais abundante (PONKA; TENENBEIN e EATON, 2015). É encontrado em formações ferríferas bandadas conhecidas como *BIF (Banded Iron Formations)*. Na região do Quadrilátero Ferrífero,

uma das principais regiões produtoras de minério de ferro do mundo, Itabiritos, dolomitos ferruginosos e filitos hematíticos integram formações ferríferas metamórficas do Grupo Itabira originando minérios de ferro itabiríticos. Globalmente, o termo *BIF* é caracterizado pela ocorrência de sedimentos e metassedimentos químicos finamente estratificados, compostos alternadamente por *chert* ou quartzo com óxidos de ferro (VILELA et al., 2004). De acordo com a U.S Geological Survey (2020) as principais reservas com produções no mundo localizam-se na Austrália, Brasil, Índia, África do Sul e nos Estados Unidos. Segundo a Agência Nacional de Mineração (AMN, 2020) o volume processado de minério de ferro no Brasil em 2019 foi de, aproximadamente, 397 milhões de toneladas.

O processamento do minério de ferro requer a combinação de algumas operações unitárias para a liberação do mineral-minério (usualmente hematita e/ou magnetita) e a subsequente concentração e obtenção do produto para seu destino. Tipos específicos de minérios requerem rotas de processos adequadas a cada caso (RASO, 2014). O minério de ferro brasileiro apresenta, alto teor de ferro, seu tipo predominante é o hematítico, tendo como maior parte os minerais anidros, e teor de alumina (bauxita) baixo quando comparado com o mesmo tipo de minério de outros países. Os principais minerais de ganga são quartzo (SiO_2), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) entre outros (VIEIRA et al., 2003).

Para atingir o produto com alto teor de ferro, o processamento do minério utiliza, em uma de suas etapas, considerável quantidade de água, principalmente na etapa de flotação. Concentrações de sólido na polpa variam entre 65% a 70%, e reagentes surfactantes que podem atuar tanto na interface sólido-líquido quanto na interface líquido-gás são usualmente utilizadas (CHAVES et al., 2010; LEJA, 1982; TORRES, 2015).

Os rejeitos do processamento mineral contêm os minerais de ganga, minerais não úteis, sem valor econômico, na forma como estão e usualmente gerados em grandes volumes simultaneamente com a geração dos concentrados de interesse. Tanto os rejeitos quanto os efluentes líquidos, dependendo de suas características, podem causar impactos severos ao meio ambiente (FERRANTE, 2014).

Portanto, é necessário efetuar a correta destinação dos rejeitos gerados (correntes ricas de minerais não úteis no processo em questão) seja reaproveitamento em novos processos (mais desejável) ou para a disposição posterior segura (IBRAM, 2016), tendo atualmente uma preferência pela disposição a seco. Atualmente, essa etapa vem sendo objeto de diversas discussões, visando alcançar maiores graus de sustentabilidade na atividade mineral (BNDS, 2017; CARDOZO; PIMENTA e ZINGANO, 2016). Devido aos recentes desastres ocorridos com barragens de rejeitos do processamento de minério de ferro no Brasil, há uma crescente preocupação em torno da melhor e mais adequada forma de disposição dos rejeitos (THOMÉ e PASSINI, 2018).

3.3 Aminas

As aminas são amplamente definidas como uma classe de substâncias orgânicas ou como derivadas da amônia (NH_3), podendo um, dois ou três de seus átomos de hidrogênio ser substituídos por grupos alifáticos (cadeias abertas ou acíclicas) monovalentes (R-NH_2) (SOLOMONS e FRYHLE, 2001). Atualmente são reagentes muito utilizados em múltiplos setores na indústria, destacando-se principalmente na área mineral, que é a área que mais cresce no mundo (CALGAROTO, 2014). Aminas possuem caráter anfipático (SOLOMONS e FRYHLE, 2001) o que possibilita sua adsorção na interface mineral/solução modificando a superfície das partículas de hidrofílica para hidrofóbica (BATISTELI, 2007). Quando na forma neutra, as aminas têm ação na interface líquido-gás e atuam como reagente espumante na etapa de flotação. Esse é o motivo pelo qual, na flotação reversa de minério de ferro, o pH é mantido entre 10 e 10,5, permitindo que parte da amina esteja na forma neutra (ação como espumante) e parte na forma catiônica (ação como coletor) (OLIVEIRA, 2016). A fração de cada uma das formas depende do pK da substância, função do tamanho da cadeia carbônica e da temperatura.

De modo geral, a toxicidade das aminas é considerada de baixa a moderada. Aminas alifáticas com cadeias carbônicas pequenas, em quantidades consideráveis, irritam a pele, olhos, mucosas e vias respiratórias se ingerida, além de dificultar o reaproveitamento da água (CAVALLIERI, 2011; COLLING e RIZZO, 2017; FERNANDES et al., 2019). A reação de uma amina com um nitrito ou com uma

bactéria redutora de nitrato produz nitrosamina, uma substância carcinogênica e mutagênica para animais e seres humanos, havendo evidências de provocar o desenvolvimento de câncer nas mucosas estomacais (CAVALLIERI, 2011).

A geração de nitritos e nitratos por meio de processos naturais da decomposição de aminas pode aumentar o número de casos de metahemoglobinemia, situação em que a hemoglobina é oxidada mais rápido do que a capacidade enzimática para a sua redução, especialmente em crianças, causando o que se denomina síndrome do bebê azul (COLLING e RIZZO, 2017; RODRIGUES; VIEIRA e RODRIGUES, 2011). A absorção de grandes porções de amina pelo organismo pode causar leucopenia (redução do número de leucócitos) e baixa no sistema imunológico (COLLING e RIZZO, 2017).

De acordo com Poste; Grung e Wright (2014) as concentrações de aminas encontradas atualmente no ambiente aquático não são uma preocupação toxicológica, porém, o potencial das aminas para a formação de nitrosaminas e de nitraminas representa potencial risco de contaminação do suprimento da água potável, uma vez que, tais compostos, como citado previamente, são cancerígenos.

Há poucos dados disponíveis ao que se refere aos impactos advindos da presença de aminas em águas superficiais, análises realizadas raramente ultrapassam 10µg/L, onde, em concentrações para água do mar e reservatórios, se encontram abaixo da detecção do aparelho de leitura (POSTE; GRUNG e WRIGHT, 2014). Estudos mostram que a recuperação da amina na água do processo mineral deve ser realizada até três dias após o processo de beneficiamento, pois, as reações de biodegradação já se iniciam, o que irá comprometer as características da amina para atuar como coletor (COLLING e RIZZO, 2017).

A combinação dos dados obtidos de toxicidade aguda e crônica estabelece uma melhor compreensão da toxicidade potencial para uma ampla gama de compostos, além de melhorar a confiabilidade na avaliação de riscos ambientais para determinado produto químico. Para a obtenção da toxicidade aguda e crônica de um determinado reagente, são realizados testes para avaliar o risco potencial em ambiente aquático de biotas de águas interiores (água doce). Porém, tais testes normalmente são

realizados em ambientes controlados, como composto único, logo, as interações, como por exemplo, efeitos sinérgicos e/ou antagônicos com outros compostos antropogênicos e/ou naturais não são contabilizados (BROOKS, 2008). São escassos os dados toxicológicos disponíveis, porém, alguns estudos mostram que as aminas, em baixas concentrações, são praticamente não tóxicas para peixes e invertebrados em testes de toxicidade aguda e crônica.

De modo geral, aminas primárias $[R-(CH_2)_3-NH_2]$ – apresentam solubilidade muito baixa em água (CLARK, 2019) enquanto eteraminas primárias $[R-O-(CH_2)_3-NH_2]$ apresentam uma maior solubilidade devido à presença do grupo éter. A neutralização parcial de eteraminas com ácido acético propicia maiores graus de solubilidade do reagente, entretanto, elevados graus de neutralização afetam a eficiência da flotação (MONTE e PERES, 2010).

Na etapa de flotação, na concentração de minérios de ferro, a amina é parcialmente adsorvida na superfície do quartzo, sendo retirada do sistema e lançada para a barragem junto ao rejeito (ARAUJO et al., 2010). A outra parte permanece solúvel na água do processo. Portanto, há uma partição da amina utilizada no circuito de flotação entre a parte adsorvida nas partículas de quartzo e a outra fração dissolvida na água em contato com o rejeito e também com o concentrado (BATISTELI e PERES, 2008). Em situações de reuso, a água reutilizada retorna ao processo contendo concentrações residuais de amina.

Devido à sua vasta utilização na flotação, a presença da amina residual em efluentes do processo pode causar impactos, mas que ainda são desconhecidos e não descritos, não havendo na legislação ambiental padrões de lançamento específicos (CALGAROTO, 2014). A legislação prevê padrões para nitrogênio amoniacal e para nitratos, esses padrões em âmbito federal são regulamentados pela legislação nº357 do CONAMA (2005) complementado pela resolução nº430 do CONAMA (2011), já em âmbito estadual é representada pela Deliberação Normativa Conjunta nº01 da COPAM/CERH-MG (2008), para ambas as legislações o valor máximo de nitrogênio amoniacal aceito é de 2,0mg/L N (para pH 7,5-8) e de 10,0mg/L N para o nitrato. Tais padrões de lançamento variam com o pH e as formas de degradação de eteraminas

de efluentes da mineração, assim como os fatores que interferem na velocidade das reações, ainda demandam investigações (COLLING e RIZZO, 2017).

Colling; Schueler e Rizzo (2017) avaliaram a degradação de amina residual presente em efluente de barragem de rejeitos do processamento de minério de ferro. Utilizando o método de determinação de aminas desenvolvido por Araujo (2010), foi medida uma concentração inicial de amina de 40mg/L na fase líquida. A degradação da amina a 38,5°C foi conduzida em tubos de ensaio por microrganismos contidos em inóculo obtido da própria barragem, e acompanhada por 35 dias, utilizando dois diferentes meios de cultura, um caldo nutriente e por meio de Bromfield modificado. Observou-se uma maior degradação da amina no caldo nutriente, ainda que parcial, que se estabilizou a partir de 20 dias no valor de 60%, versus uma degradação de 50% no meio caldo nutriente e 20% no ensaio em branco. Pode-se deduzir do estudo que, a degradação nas barragens é lenta, consideradas as condições de temperaturas mais baixas e ausência de nutrientes específicos, como os utilizados pelos autores. Portanto, estudos que reduzam o conteúdo de aminas nesses efluentes e, se possível, o seu reaproveitamento, são desejáveis.

Diversas operações podem ser utilizadas para reduzir o conteúdo de aminas de soluções aquosas, se destacando a adsorção (Tabela II.3). Entretanto outros métodos são reportados, tais como eletrocoagulação (JOÃO et al., 2018) e processos de separação por membranas (GALVÃO e GOMES, 2015).

Tabela II.3 – Estudos de adsorção de eteraminas utilizando diferentes adsorventes

Adsorvente	Área Superficial (m ² /g)	q _{e,max} (mg/g)	Método de medição	Modelo de Isoterma	Referência
<i>Luffa Cylindrica</i> funcionalizada com ácido cítrico	22,47	11,0	Carbono Orgânico Total (COT)	Freundlich	(BASTOS, 2018)
Serragem Angelim	1,59	4,19	Método Orange II	Langmuir	(FERNANDES et al., 2019)
Bagaço de cana-de-açúcar	1,65	2,74		Não Determinado	
Caulinita Natural	33,5	32,9	Método do Verde de Bromocresol	Sips	(LEAL et al., 2019)
Caulinita tratada com peróxido	34,3	31,9			
<i>Luffa Cylindrica</i> lavada com água destilada	-	41,02	Método do Verde de Bromocresol	Temkim/Freundlich	(FRANCO, 2019)

Estudos recentes realizados pelo Grupo de Pesquisa de Processamento Mineral e Meio Ambiente – DEMIN indicaram uma alta afinidade da eteramina pela bucha vegetal, seja após funcionalização com ácido cítrico (BASTOS, 2018) ou natural (FRANCO, 2019). Aproximadamente 85% da eteramina foi removida de uma solução de 200mg/L de eteramina (EDA-Clariant) e foi obtida uma capacidade adsorptiva de 10,79mg/g de COT em estudos de adsorção a 30°C (BASTOS, 2018). Franco (2019) utilizou a bucha vegetal *in natura* e obteve uma remoção de 95% a 35°C, utilizando bucha vegetal lavada com água, com uma capacidade adsorptiva de 41,02mg/g de EDA (medida pelo método do verde de bromocresol). Utilizando um efluente simulado de flotação (obtido a partir de ensaio de flotação de minério de ferro itabirítico em bancada) Franco (2019) observou uma redução da quantidade removida para 61%. Entretanto, diversas dificuldades e problemas operacionais foram reportados por Franco (2019), principalmente relacionados com a etapa de lavagem da bucha vegetal. No presente trabalho é dada continuidade aos estudos de Bastos (2018) e Franco (2019), com foco na etapa de preparação do biossorvente e visando-se avançar no desenvolvimento e aplicação do bioproduto.

3.4 Adsorção

Segundo Nascimento et al. (2014), devido às dificuldades de remoção de contaminantes presentes em baixas concentrações nos efluentes, a adsorção passou a ser um dos métodos mais conhecidos, uma vez que seu princípio se baseia em uma afinidade entre adsorvente e soluto, que pode se manifestar mesmo com o soluto em concentrações muito baixas.

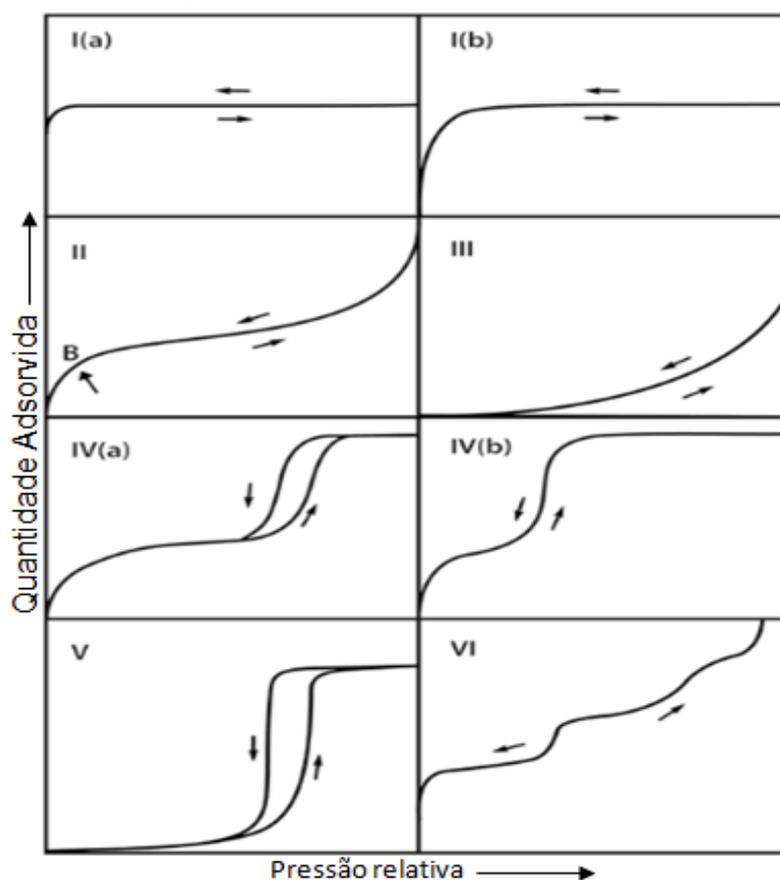
A adsorção ocorre quando no contato de um sólido com uma fase líquida, uma ou mais espécies presentes se transferem do seio da solução para a interface sólido-fluido. Para quantificar a operação, diversos modelos empíricos ou fundamentais estão presentes na literatura (RUTHVEN, 2007). A adsorção pode ser compreendida como um processo de concentração de uma espécie química, carregada ou não, em uma determinada região interfacial, onde há a divisão de duas fases em consequência de um não balanceamento de forças (LEJA, 1982).

A adsorção depende da velocidade de transferência de massa do soluto (adsorvato) na fase fluida, da capacidade do sólido (adsorvente) em reter, em sua superfície, essas substâncias, provenientes de fases líquidas ou gasosas (NASCIMENTO et al., 2014).

O caráter das forças de adsorção caracteriza uma adsorção física ou química, conhecidas respectivamente como fisissorção e quimissorção. Na adsorção física além de forças eletrostáticas entre o adsorvato e o adsorvente, ocorrem forças atrativas moderadamente fracas, do tipo interações de Van der Waals, que ocorrem em baixas temperaturas e permitem a formação de multicamadas de moléculas (RABOCKAI, 1979). Conhecida também como fisissorção, a adsorção física ocorre em processos de separação e purificação ocasionando altas capacidades de adsorção, que são alcançadas devido à formação de multicamadas. A dessorção que possibilita a regeneração do adsorvente é possível e relativamente fácil (RUTHVEN, 1984; SOUSA, 2009).

Por outro lado, quando as forças de interação são correspondentes às de uma reação química, que são mais fortes do que as predominantes na fisissorção, têm-se a quimissorção, que ocorre em monocamadas e que são usualmente favorecidas pelo aumento da temperatura, para que seja vencida a energia de ativação. Além disto, nem toda a superfície do adsorvente possui sítios ativos aptos para a adsorção do adsorvato (NASCIMENTO et al., 2014).

A adsorção inicia após o contato com o adsorvente e, depois de determinado tempo, o sistema tende ao equilíbrio. Logo, o adsorvato é retido na superfície do adsorvente associado à sua concentração na fase líquida. No equilíbrio, em determinada temperatura, a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração de equilíbrio é denominada isoterma de adsorção. Em sistemas sólido-gás o volume do gás adsorvido sobre o sólido é correlacionado a pressão parcial do vapor, à temperatura constante (THOMMES et al., 2015). A classificação das isotermas de fisissorção refina as originais isotermas classificadas pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como mostra a Figura 3.1. A Tabela III.3 apresenta características dos 8 tipos de isotermas ilustrados na Figura 3.1.

Figura 3.1 – Classificação das isotermas.

Fonte: (THOMMES et al., 2015)

Tabela III.3 – Descrição da classificação das isotermas (adaptado de THOMMES et al., 2015)

Classificação das isotermas	Característica
Tipo I (a)	Predominam em materiais com microporosidade baixa.
Tipo I (b)	Materiais com microporos maiores e possivelmente mesoporos menores.
Tipo II e III	Característico de materiais não porosos ou macroporosos.
Tipo IV (a)	Adsorventes mesoporosos de maior tamanho, apresenta histerese.
Tipo IV (b)	Adsorventes mesoporosos de menor tamanho.
Tipo V	Típica de sólidos mesoporosos.
Tipo VI	Superfícies uniformes não porosas.

O modelo tipo “C” , *Constant partition* (partição constante) constitui de uma curva linear, com adsorventes microporosos, e seu nome vem pela partição entre o soluto e sua superfície adsorvente (RUTHVEN, 1984; TOMMES et al., 2015).

A isoterma de Langmuir, extremamente utilizada na literatura para avaliação da adsorção, pode ser classificada como do tipo I segundo a IUPAC (1985), e representa que a superfície do sólido contém certo limite na adsorção. O modelo de Langmuir possibilita uma isoterma fundamental, desenvolvida considerando (i) adsorção em monocamadas, ou seja, cada sítio não adsorve mais que uma molécula e não há uma interação entre as moléculas vizinhas, (ii) sítios homogêneos e uniformes fazendo com que a energia seja distribuída semelhantemente pela superfície de adsorção, dentre outros (NASCIMENTO et al., 2014).

As equações 3.1 e 3.2 apresentam a forma geral e a forma linearizada do modelo de Langmuir, respectivamente. Na literatura, as duas formas são utilizadas na avaliação de resultados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014; LINDINO et al., 2014).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (3.1)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3.2)$$

Sendo:

q_e = Quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente (mg/g);

C_e = Concentração de equilíbrio do soluto (mg/L);

K_L = Constante experimental relacionada à capacidade de adsorção (L/mg);

q_m = Massa de soluto adsorvido requerido para saturar completamente o adsorvente (mg/g).

Outro modelo usualmente avaliado é o modelo de Freundlich (equações 3.3 e 3.4, na forma geral e linearizada, respectivamente). É um modelo empírico que prevê que a energia de adsorção decresce em escala logarítmica à medida que a superfície é coberta pelo soluto (ALLEONI; CAMARGO e CASAGRANDE, 1998; RUTHVEN, 1984).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (3.3)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3.4)$$

Onde:

$1/n$ = Constante experimental que representa a intensidade de adsorção;

K_F = Constante experimental relacionada à capacidade de adsorção (mg/g).(L/mg). $1/n$.

Uma isoterma alternativa, a isoterma de Sips, equação 3.5, surgiu da adaptação das isotermas de Langmuir, para altas concentrações do adsorvato no equilíbrio e de Freundlich para baixas concentrações (SIPS, 1948).

$$q_e = q_m \left[\frac{(K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}} \right] \quad (3.5)$$

Onde:

K_{LF} = Constante de equilíbrio para um sólido com sítios de adsorção heterogêneos ($\text{mg}^{1-(1/n_F)}$). L^{1/n_F} . g^{-1} ;

n_{LF} = Parâmetro de heterogeneidade, localizado entre 0 e 1, $n < 1$ aumento da heterogeneidade;

Outra isoterma utilizada é a de Temkim, que assume que o calor de adsorção das moléculas na camada que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido à interação adsorvato-adsorvato, equação 3.6 (FOO e HAMEED, 2010).

$$q_e = \frac{RT}{B} \cdot \ln(K_t \cdot C_e) \quad (3.6)$$

Onde:

K_t = Constante de ligação do equilíbrio (L/mg);

B = Calor de adsorção;

R = Constante universal dos gases ideais (8,314 J/(k.mol));

T = Temperatura absoluta (K).

Os parâmetros q_m , K_{LF} e n_{LF} da equação 3.5 são obtidos a partir de uma regressão não-linear de dados experimentais.

Também encontrado na literatura, o modelo empírico de Redlich-Peterson (equação 3.7), apresenta características dos modelos de Langmuir e Freundlich e que pode ser utilizado em amplas faixas de concentração (REDLICH e PETERSON, 1958).

$$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^\beta} \quad (3.7)$$

Onde:

K_{RP} = Constante de Redlich-Peterson (L/g);

a_{RP} = Constante de Redlich-Peterson (L/mg);

β = Expoente entre 0 e 1.

3.4.1 Cinética de Adsorção

As isotermas de adsorção pressupõem que a condição de equilíbrio foi alcançada, sendo, portanto, uma abordagem termodinâmica (POULOPOULOS e INGLEZAKIS, 2006). A cinética da adsorção deve ser conhecida, pois indica o desempenho do adsorvente ao longo do tempo e auxilia na avaliação dos mecanismos de controle de adsorção (COSTA, 2019; KUMARA et al., 2014; NIGRI, 2016). Estudos cinéticos associados com as propriedades físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e do sistema, permitem a proposição de mecanismos de sorção, além das etapas que controlam a transferência de massa no sistema (COSTA, 2019; OLIVEIRA, 2014). Logo, uma análise cinética da adsorção envolve identificar as etapas presentes no processo, e determinar a etapa limitante ou controladora, tanto em sistemas batelada quanto em contínuos (POULOPOULOS e INGLEZAKIS, 2006).

Vários modelos cinéticos podem ser usados para a interpretação dos dados cinéticos experimentais. De acordo com Costa (2019); Ho e McKay (1999) e Nigri (2016) a adsorção envolve etapas de difusão e interação adsorvente-adsorvato, tais como:

- Difusão do adsorvato do seio da solução até a camada limite;
- Difusão do adsorvato através da camada limite ou difusão externa, onde ocorre a adsorção na superfície externa do adsorvente;
- Difusão interna ou intrapartícula, quando há o transporte do adsorvato da superfície do adsorvente até os seus sítios ativos internos;

- Adsorção propriamente dita é quando o adsorvato se aloca em um sítio ativo do adsorvente.

Os modelos mais utilizados para a análise cinética de adsorção são os modelos de pseudo primeira ordem e o pseudo segunda ordem. O pseudo primeira ordem (chamado de modelo de Lagergren (1898)), equação 3.8, correlaciona q_t (quantidade de adsorvato adsorvido com o tempo), com q_e (quantidade de soluto adsorvido no equilíbrio por massa de adsorvente) no tempo t (min), sendo K_1 a constante de adsorção de primeira ordem (min^{-1}) (MAGRLOTIS et al., 2010; SPARKS, 1986).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (3.8)$$

A integração da equação 3.8 assumindo como condições de contorno $q=0$ quando $t=0$, fornece a equação 3.9.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \quad (3.9)$$

Após rearranjar a equação 3.9 em um formato não linear, o modelo cinético de pseudo primeira ordem é representado pela equação 3.10.

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-K_1 \cdot t}) \quad (3.10)$$

A equação de Ho e McKay (1999) é um modelo de pseudo segunda ordem e assume que a capacidade de sorção é proporcional aos sítios ocupados no equilíbrio, onde K_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem ($\text{g/mg} \cdot \text{min}$), equação 3.11 (NIGUSSIE; ZEWGE e CHANDRAVANSI, 2007).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (3.11)$$

Após a integração da equação 3.11 e assumindo $q_t=0$ em $t=0$ como condições de contorno, obtém-se a equação 3.12.

$$q_t = \frac{K_2 \cdot t \cdot q_e^2}{1 + q_e \cdot K_2 \cdot t} \quad (3.12)$$

Há outros modelos que também são utilizados para a análise da cinética de adsorção, como é o caso da equação de Elovich, mostrada pela equação 3.13. Este modelo é tipicamente aplicado em sistemas com adsorventes de superfície heterogênea. Sua cinética aplica-se em processos de quimissorção, e vem sendo usada em sistemas que apresentam uma baixa velocidade de adsorção (YE; HU e WANG, 2013).

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \cdot \exp(-\beta \cdot q_t) \quad (3.13)$$

Onde:

α = Taxa inicial de adsorção (mg/g.min);

β = Constante relacionada ao grau de cobertura e a energia de ativação envolvida no processo de quimissorção (g/mg).

Integrando-se a equação 3.13 e considerando suas condições de contorno com $q_t=0$ em $t=0$, tem-se a equação 3.14, que relaciona a quantidade adsorvida com o tempo.

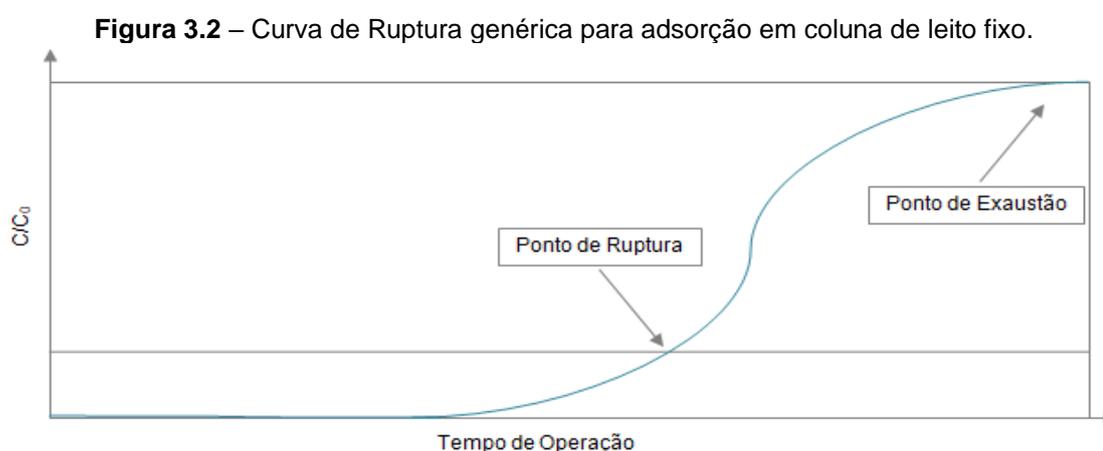
$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t) \quad (3.14)$$

3.4.2 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

A adsorção apresenta relevância para a recuperação e/ou extração de solutos presentes em efluentes. Segundo Memlak (2019), a adsorção utilizada como método de separação tem classificação conforme o modo de operação. Industrialmente, a operação é realizada em colunas empacotadas com partículas de adsorvente que opera por um determinado período.

O comportamento do sistema é avaliado por meio da observação da dinâmica da adsorção em leito fixo. O empacotamento do adsorvente e o sentido do fluxo são fatores a serem considerados, pois, é necessário evitar a criação de caminhos preferenciais pelo adsorvato, permitindo um contato sólido-líquido efetivo. Também, a fluidização ou compactação inadequada devem ser evitadas. O fluxo ascendente é preferido na maior parte dos casos, exceto quando a densidade do adsorvente é baixa (MEMLAK, 2019; SILVA, 2019).

O desempenho da coluna é avaliado pela construção de uma curva relacionando a concentração na saída da coluna com o tempo, denominada curva de ruptura e que permite determinar o ponto de saturação em determinadas condições de operação. O tempo de ruptura corresponde ao momento quando se alcança o valor máximo de adsorção do adsorvato da fase líquida (NETO et al., 2018; OLIVEIRA, 2007). A curva de ruptura é obtida plotando a razão da concentração de saída ou final (C) e a concentração de alimentação ou inicial (C_0) versus tempo, como exemplificado na Figura 3.2 (NETO et al., 2018). Algumas vezes a curva de ruptura é construída considerando o volume do leito tratado no lugar do tempo.

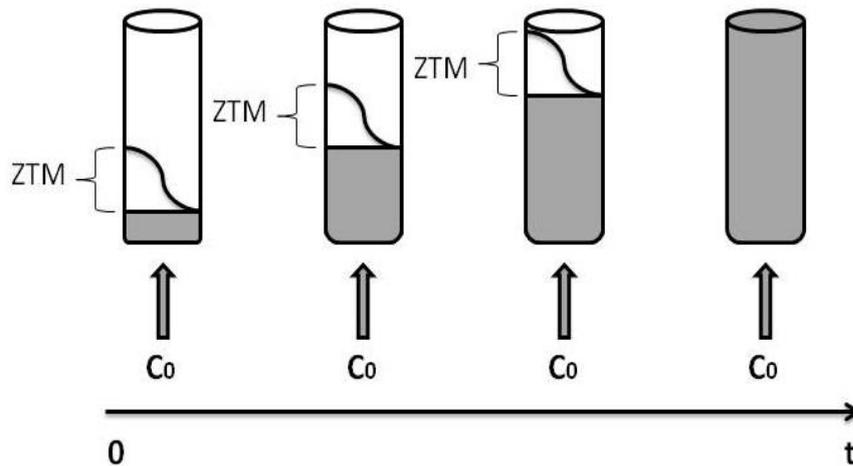


Fonte: Adaptada de Voltan et al. (2016).

A ruptura ocorre quando $C/C_0=0,05$, enquanto a exaustão ocorre quando a concentração na saída da coluna é igual a 95% de C_0 , contudo cada processo pode apresentar diferentes eficiências de remoção (SILVA, 2019). Para a obtenção da curva de ruptura é necessário monitorar a concentração do adsorvato desde o acesso inicial a coluna até sua saída, sendo a razão C/C_0 plotada em função do tempo (GEANKOPLIS, 1993). O equilíbrio na superfície do adsorvente é alcançado aos poucos, ao longo da coluna, seguindo a direção do fluxo do líquido. Posto isto, o material adsorvido e o tempo variam ao longo de camadas de adsorventes na coluna. Existe uma fronteira entre a camada do adsorvente saturado com a camada do adsorvente não saturado, que não é evidente devido às distintas taxas de adsorção. Tal fronteira é conhecida como Zona de Transferência de Massa (ZTM), ou seja, esta retrata a região do leito que não se encontra saturada, porém, não está vazia, sendo então a região onde ocorre a transferência de massa da fase fluida para a fase sólida.

A princípio, a maior parte da transferência de massa acontece próxima à alimentação do leito, onde se inicia o contato adsorvente-adsorvato. É perceptível que, quanto maior a resistência à transferência de massa, menor será o grau de inclinação da ZTM (BORBA, 2006; GASPAR, 2003; NETO et al., 2018; SILVA, 2019). A Figura 3.3 ilustra como a ZTM é deslocada ao decorrer do leito até sua completa saturação.

Figura 3.3 – Representação da ZTM na coluna de adsorção de leito fixo (ZTM: zona de transferência de massa; C_0 : Concentração inicial).



Fonte: Adaptada de Nascimento et al. (2014).

Com a formação da ZTM e após a saturação do leito, C se iguala a C_0 . O ponto de exaustão e o de ruptura são os pontos que demarcam a região da curva de ruptura onde há o deslocamento da ZTM, sendo a curva de ruptura o reflexo da movimentação da ZTM (NASCIMENTO et al., 2014).

A análise do desempenho da coluna de adsorção requer que alguns parâmetros operacionais responsáveis por descrever o comportamento da curva de ruptura na ZTM, sejam obtidos a partir de dados experimentais. Esses parâmetros são descritos mais detalhadamente nas seções seguintes.

3.4.3 Capacidade Adsorptiva da Coluna

A capacidade adsorptiva (q) do sistema real é obtida por meio de equações de balanço de massa através das curvas de ruptura correspondentes. Tais equações são pertinentes para qualquer espécie de adsorvente utilizado, porém, a cinética de adsorção é desprezada (TCHOBANOGLOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

A equação 3.15 apresenta a equação do balanço global de massa na coluna. Admitindo que, (i) no tempo de ruptura ideal não exista a saída do adsorvato da coluna de leito fixo, (ii) que não haja reações de formação nem de consumo do adsorvato e que (iii) o acúmulo do adsorvato se dá entre o adsorvente e o fluido compreendido no leito, tem-se a equação 3.16 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

$$\text{Acúmulo} = (\text{Fluxo de Entrada}) - (\text{Fluxo de Saída}) - (\text{Quantidade Adsorvida}) \quad (3.15)$$

$$q \cdot m_{\text{ads}} + C_0 \cdot V_L = C_0 \cdot Q \cdot t_r^i \quad (3.16)$$

Onde:

q = Capacidade adsorptiva da coluna (mg/g);

m_{ads} = Massa seca do adsorvente no leito (g);

C_0 = Concentração de adsorvato na alimentação (mg/L);

V_L = Volume do leito preenchido (ml);

t_r^i = Tempo da ruptura ao instante i (min);

Q = Vazão volumétrica da alimentação (ml/min).

A capacidade adsorptiva de um sistema real pode ser calculada levando em consideração a área sob a curva de ruptura, através da integração por partes como mostram as equações 3.17 e 3.18 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

$$q \cdot m_{\text{ads}} + C_0 \cdot V_L = C_0 \cdot Q \cdot \int_0^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.17)$$

$$q \cdot m_{\text{ads}} + C_0 \cdot V_L = C_0 \cdot Q \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt + C_0 \cdot Q \int_{t_r}^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt + C_0 \cdot Q \int_{t_e}^{\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.18)$$

Onde:

Q = Vazão volumétrica da alimentação (ml/min);

t_r^i = Tempo de ruptura da curva ideal (min);

C = Concentração do adsorvato na saída da coluna (mg/L);

t_r = Tempo até a ruptura (min);

t_e = Tempo de exaustão (min).

C é considerado zero quando não há saída do adsorvato da coluna, porém, C se iguala a C_0 após o tempo de exaustão, sendo obtida a equação 3.19 (TCHOBANOGLIOUS et al., 2003; WORCH, 2012).

$$q \cdot m_{ads} + C_0 \cdot V_L = C_0 \cdot Q \cdot t_r + C_0 \cdot Q \int_{t_r}^{t_e} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.19)$$

É comum que seja feito o cálculo do volume tratado na coluna por meio do volume do leito preenchido pelo adsorvente (V_L) e volume de poros (V_P). O volume do leito é obtido considerando o volume de alimentação da coluna até o tempo t ($V_{A,t}$) *versus* o volume total do leito (V_T) dado pela equação 3.20 ou, como mostra a equação 3.21 que é o cálculo do volume de alimentação da coluna até o tempo t ($V_{A,t}$) em função do volume do leito preenchido pelo adsorvente. A equação 3.22 permite o cálculo para o volume total do leito (V_T) (WORCH, 2012).

$$V_L = \frac{V_{A,t}}{V_T} \quad (3.20)$$

$$V_P = \frac{V_{A,t}}{V_L} \quad (3.21)$$

$$V_T = \pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2 \cdot h_L \quad (3.22)$$

Onde:

D = Diâmetro da coluna;

h_L = Altura do leito.

A densidade aparente (ρ_a) do adsorvente é calculada pela razão entre a massa do adsorvente e o volume do leito preenchido pelo adsorvente (FRANCO, 2019), como mostra a equação 3.23. Associando a densidade aparente com a massa seca do adsorvente no leito é possível definir o volume aparente do leito (V_a) equação 3.24. As equações 3.25 e 3.26 se referem ao volume vazio do leito (V_{VL}) e a densidade do leito (ρ_L) respectivamente (WORCH, 2012).

$$\rho_a = \frac{m_{ads}}{V_L} \quad (3.23)$$

$$V_a = \frac{m_{ads}}{\rho_a} \quad (3.24)$$

$$V_{VL} = V_T - V_a \quad (3.25)$$

$$\rho_L = \frac{m_{ads}}{V_T} = \frac{m_{ads}}{V_a + V_{VL}} \quad (3.26)$$

Onde:

m_{ads} = Massa seca do adsorvente (g);

V_L = Volume do leito preenchido pelo adsorvente (ml);

V_{VL} = Volume vazio do leito (ml);

V_T = Volume total do leito (ml).

Outro parâmetro relevante na adsorção é a porosidade do leito (ε_L), representada pelos espaços vazios existentes dentro da coluna preenchida pelo adsorvente (NASCIMENTO et al., 2014), equação 3.27.

$$\varepsilon_L = \frac{V_{VL}}{V_T} = 1 - \frac{\rho_L}{\rho_a} \quad (3.27)$$

A taxa de aplicação efetiva da fase líquida (Q_E) é calculada através da equação 3.28, sendo desconsiderado o adsorvente do leito (WORCH, 2012).

$$Q_E = \frac{Q}{A_{S,C} \times \varepsilon_L} = \frac{Q_s}{\varepsilon_L} \quad (3.28)$$

Onde:

$A_{S,C}$ = área da secção transversal da coluna.

O diâmetro equivalente para partículas não esféricas (D_p) pode ser calculado pela equação 3.29 (BORBA, 2006).

$$D_p = 0,567 \sqrt{A_s} \quad (3.29)$$

Onde:

A_s = Área superficial da partícula.

O tempo de residência da fase líquida, do inglês *empty bed contact time* (EBCT) representa o tempo em que a fase líquida leva para percorrer a coluna, ou seja, o tempo em que o fluido se mantém na coluna, considerando o leito vazio, como mostra a equação 3.30. A equação 3.31 permite calcular o tempo de residência efetivo da fase líquida ($t_{R,E}$) que considera o adsorvente no interior do leito (MUTHAMILSELVI et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

$$EBCT = \frac{V_T}{Q} = \frac{A_{s,c} \times h_L}{Q} = \frac{h_L}{Q_s} \quad (3.30)$$

$$t_{R,E} = \frac{\varepsilon_L \times V_T}{Q} = \frac{h_L}{Q_E} = EBCT \times \varepsilon_L \quad (3.31)$$

Onde:

V_T = Volume (ml);

Q = Vazão volumétrica (ml/min);

h_L = Altura do leito (cm);

Q_s = Taxa de aplicação superficial (ml/cm².min);

Q_E = Taxa de aplicação efetiva da fase líquida (ml/cm².min)

As equações 3.32 e 3.33 fornecem o tempo total (t_t) e tempo útil (t_u) do processo respectivamente, ambos em minutos (min), sendo que t_t é proporcional à capacidade máxima de adsorção da coluna (NETO et al., 2018).

$$t_t = \int_0^{t_e} \left(1 - \frac{c}{c_0}\right) dt \quad (3.32)$$

$$t_u = \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{c_r}{c_0}\right) dt \quad (3.33)$$

A equação 3.34 fornece a altura útil (h_u) da coluna até o ponto de ruptura, sendo h_L a altura total do empacotamento que o adsorvente irá preencher na coluna, ambos em cm. Já as equações 3.35 e 3.36 definem por meio das curvas de ruptura a capacidade de adsorção em função da massa do adsorvente considerando os parâmetros q_s (capacidade adsorptiva total) e q_r (capacidade adsorptiva até a ruptura) (mg/g) (NETO et al., 2018).

$$h_u = \frac{t_u}{t_t} h_L \quad (3.34)$$

$$q_s = \frac{C_0 \cdot Q}{m_{ads}} \int_0^{t^\infty} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (3.35)$$

$$q_r = \frac{C_0 \cdot Q}{m_{ads}} \int_0^{t_r} \left(1 - \frac{C_r}{C_0}\right) dt \quad (3.36)$$

3.4.4 Avaliação de desempenho da adsorção em leito fixo

O desempenho da adsorção pode ser realizado a partir da determinação de parâmetros obtidos das curvas de ruptura e da dinâmica da adsorção em ensaios semi-contínuo (SILVA, 2019). Ou seja, o equilíbrio dinâmico do leito fixo está correlacionado com parâmetros como o tempo de contato, altura do leito adsorvente, vazão volumétrica, concentração de entrada entre outros (OLIVEIRA, 2014).

O modelo de Thomas, equação 3.37, considera que o sistema segue o modelo de equilíbrio de Langmuir, seguindo uma cinética reversível de segunda ordem, sendo adequado para representar processos de sorção com limitação de difusão externa e/ou interna ausentes. No modelo de Thomas o valor de q_t é definido como a capacidade de adsorção, a constante K_t é definida quando há em torno das partículas adsorventes um filme líquido que resiste a difusão e desconsiderando as dispersões axial e radial (AKSU e GONEN, 2004; NIGRI et al., 2019).

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\left(\frac{K_t \cdot q_t \cdot m_{ads}}{Q}\right) - K_t \cdot C_0 \cdot t\right]} \quad (3.37)$$

Onde:

K_t = Constante de Thomas (L/min.mg);

q_t = Capacidade de adsorção (mg/g);

O modelo de Clark, equação 3.38, utiliza a isoterma de Freundlich para a adsorção, (MUTHAMILSELVI et al., 2018; SRIVASTAVA et al., 2008). O parâmetro n da isoterma de Freundlich é usado no modelo de Clark para calcular as constantes A e r (SRIVASTAVA et al., 2008).

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1+A \cdot \exp(-r \cdot t)} \right)^{1/(n-1)} \quad (3.38)$$

Onde:

A = Constante de Clark;

r = Constante de Clark (min⁻¹);

n = Constante de Freundlich.

O modelo de Adams-Bohart, equação 3.39, considera que uma cinética de adsorção das moléculas é de primeira ordem, controlada pela reação química na superfície adsorvente, sendo, portanto, diretamente proporcional a quantidade de sítios ativos presentes. Assume-se também que a difusão intrapartícula e a resistência à transferência de massa são desprezíveis (MUTHAMILSELVI et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left(K_a \cdot C_0 \cdot t - K_a \cdot N \cdot \frac{h_L}{V} \right) \quad (3.39)$$

Onde:

K_a = Constante cinética de Adams-Bohart (L/min.mg);

N = Concentração de saturação (mg/L);

h_L = Altura do leito adsorvente (cm);

V = Taxa de fluxo linear (cm/min).

Outros modelos são utilizados na literatura, como por exemplo o modelo de Yan; Viraraghavan e Chen (2001), equação 3.40, que é baseado no modelo de Adams-Bohart para adsorção. Esse modelo propõe reduzir o erro resultante que ocorre com o ajuste do modelo de Thomas nos casos em que o tempo de operação da coluna é mais curto ou mais longo em relação à curva de ruptura (CHIAVOLA; D'AMATO e BACIOCCHI, 2012).

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{Q \cdot t}{b} \right)^a} \quad (3.40)$$

Onde:

a e b = Parâmetros do modelo de Yan.

A eficiência da adsorção (η) correlaciona a capacidade adsorptiva (q_s) com a capacidade adsorptiva até a ruptura (q_r) como mostra a equação 3.41. Assim, quanto mais próximo o valor do tempo de ruptura (t_r) estiver do tempo de exaustão (t_e) maior será a eficiência do sistema, pois tenderá ao modelo ideal, uma vez que, apenas até este tempo a coluna é útil para a adsorção (WORCH, 2012).

$$\eta = \frac{q_r}{q_s} \quad (3.41)$$

A eficiência da coluna também pode ser determinada pelo tempo utilizável do leito (equação 3.42), sendo a razão do tempo útil até a ruptura (t_u) e o tempo total de preenchimento (t_t), onde a concentração de alimentação e efluente (saída) se igualam. As equações 3.32 e 3.33 correspondem a t_t e t_u respectivamente (NEVES et al., 2019).

$$\eta(\%) = \frac{t_u}{t_t} \times 100 \quad (3.42)$$

A equação 3.43 apresenta um modelo de tempo de ruptura ou de serviço (t_r) em função da altura do leito (h_L) desenvolvido por BOHART e ADAMS (1920) e linearizada por HUTCHINS (1973) com base na hipótese de que $e^{\frac{K_a \cdot N_0 \cdot Z}{U}} \gg 1$. A equação 3.44 é a sua forma linearizada. Esse modelo permite o cálculo da taxa de aplicação superficial da fase líquida na coluna, tendo o deslocamento da coluna (h_L) em função do tempo (t), equação 3.45 (BANERJEE; BASU e DAS, 2018; WORCH, 2012; XU; CAI e PAN, 2013).

$$t_r = \frac{N_0}{C_0 \cdot Q_s} \cdot h_L - \frac{1}{K_a \cdot C_0} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C_r} - 1\right) \quad (3.43)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_r} - 1\right) = \ln\left(e^{\frac{K_a \cdot N_0 \cdot h_L}{Q_s}} - 1\right) - K_a \cdot C_0 \cdot t_r \quad (3.44)$$

$$Q_s = \frac{h_L}{t} = \frac{Q}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad (3.45)$$

Onde:

C_0 = Concentração do adsorvato na alimentação (mg/L);

C_r = Concentração de ruptura (mg/L);

K_a = Constante da taxa de adsorção (L/mg*h);

N_0 = Capacidade adsorptiva da coluna em função do volume tratado (mg/L);

h_L = Altura do leito (cm);

D = Diâmetro da coluna (cm);

t = Tempo (min);

t_r = Tempo de serviço (linearização do tempo de ruptura (min));

Q_s = Taxa de aplicação superficial (ml/cm².min).

O parâmetro seguinte trata da altura crítica do leito (h_0), ou seja, é a altura mínima que o leito de adsorção necessita ter para uma determinada concentração da ruptura na coluna (C_r). Portanto é possível calcular a capacidade adsorptiva da coluna em função do volume tratado (N_0). Através da equação 3.44 pode-se obter a constante da taxa de adsorção (K_a). Por fim, substituindo os valores de K_a e N_0 , com o tempo igual a zero, é possível calcular a altura crítica do leito (h_0) segundo a equação 3.46 (ALBADARIN et al., 2012).

$$H_0 = \frac{Q_s}{N_0 \cdot K_a} \cdot \ln \left(\frac{C_0}{C_r} - 1 \right) \quad (3.46)$$

A altura efetiva (h_e) utilizada no leito (equação 3.47) é correspondente a ZTM que indica se a capacidade de adsorção do sólido é efetiva, sendo que uma estreita ZTM possibilita uma maior eficiência de adsorção até o ponto de ruptura (GEANKOPLIS, 1998).

$$h_e = h_L \left(1 - \frac{q_r}{q_s} \right) \quad (3.47)$$

Onde:

h_L = Altura do leito (cm);

q_r = Capacidade adsorptiva até a ruptura (mg/g);

q_s = Capacidade adsorptiva total (mg/g).

Além da altura correspondente a ZTM, é necessário determinar o tempo de estabelecimento que a ZTM (t_{ZTM}) utiliza, sendo esta, a porção contida entre o ponto de exaustão e o ponto de ruptura como mostra a equação 3.48. O ponto de movimento da ZTM (t_m) objetiva a definição do tempo crucial para que o leito seja saturado após o tempo de ruptura (equação 3.49), e quanto maior seu valor maior será a diferença da inclinação entre a curva de ruptura real e ideal (NASCIMENTO et al., 2014).

$$t_{ZTM} = \frac{V_e}{Q} \quad (3.48)$$

$$t_m = \frac{V_e - V_r}{Q} = t_e - t_r \quad (3.49)$$

Onde:

t_{ZTM} = Tempo de estabelecimento da ZTM (min);

V_e = Volume de exaustão (ml);

Q = Vazão volumétrica (ml/min);

t_m = Tempo de movimento da Zona de Transferência de Massa (min);

V_r = Volume de ruptura (ml);

t_e = Tempo de exaustão (min);

t_r = Tempo de ruptura (min).

A equação 3.50 possibilita o cálculo do tempo necessário para a formação inicial da ZTM (t_f), e representa a fração do tempo de movimento (t_m) ligada à formação da Zona de Transferência de Massa. Adicionalmente, a equação 3.51 permite o cálculo da capacidade fracional, que é a capacidade do adsorvente na zona de adsorção em continuar removendo soluto após o ponto de ruptura (NASCIMENTO et al., 2014).

$$t_f = (1 - F) \cdot t_m \quad (3.50)$$

$$F = \frac{\int_{V_r}^{V_e} (C_0 - C) dV}{C_0 \cdot (V_e - V_r)} \quad (3.51)$$

Onde:

t_f = Tempo total de formação da ZTM (min);

F = Capacidade fracional;

t_m = Tempo de movimento (min);

C_0 = Concentração do adsorvato na alimentação (mg/L);

C = Concentração do adsorvato na saída da coluna (mg/L);

V_e = Volume de exaustão (ml);

V_r = Volume de ruptura (ml).

No tempo de movimento da ZTM (t_m) ocorre a adsorção em apenas uma fração da adsorção total dada pela curva de ruptura. No tempo de formação da ZTM (t_f) não acontece nenhuma adsorção, sendo então necessária a desconsideração desta fase no tempo total da adsorção. Logo, o cálculo da altura da zona de transferência de massa (h_{ZTM}) é dada pela equação 3.52, que considera que a região entre as camadas do leito onde ocorre a transferência de massa tem uma determinada altura (WORCH, 2012).

$$h_{ZTM} = \frac{t_m}{t_e - (1 - F) \cdot t_m} \cdot h_L \quad (3.52)$$

Onde:

t_m = Tempo de movimento da ZTM;

t_e = Tempo de exaustão;

F = Capacidade fracional de adsorção;

h_L = Altura do leito.

3.5 *Luffa Cylindrica*: bioissorvente

A bucha vegetal, Figura 3.4, como é popularmente conhecida, é uma planta subtropical da família *Cucurbitaceae* ou Cucurbitácea (trepadeira herbácea) encontrada na Ásia, mais precisamente na Índia, abundante na China, Japão, assim como em países da América Central e do Sul. Um dos gêneros englobados pela família das cucurbitáceas é a *Luffa*, que por sua vez possui sete espécies, sendo mais conhecidas, a *Luffa operculata*, *Luffa acutangula*, *Luffa aegyptiaca* e a *Luffa Cylindrica* (D'ALMEIDA; CALADO e BARRETO, 2005; DEMIR et al., 2008; FERREIRA et al., 2010; KESRAOUI et al., 2016; SILVA et al., 2012) esta última utilizada no presente trabalho.

Figura 3.4 – Bucha vegetal *luffa cylindrica in natura*.



Fonte: Costa, 2018

A *Luffa cylindrica* é constituída de um material biodegradável e orgânico e apresenta uma estrutura fibrosa, podendo o seu comprimento passar de um (01) metro, dependendo do local em que é cultivada. As fibras são compostas em média por 63% de celulose, 18% de hemicelulose e 11,5% de lignina (MAZALI e ALVES, 2005). Exibe baixa densidade, entre 0,8g/cm³ a 0,9 g/cm³ (AKGÜL et al., 2013), porosidade elevada de 79% a 93%, volume específico de poros alto, de 21cm³/g a 29 cm³/g (OGBONNA et al., 1994), majoritariamente mesoporos de diâmetro médio de 2,16nm (BASTOS, 2018), é um material hidrofílico, resistente e que apresenta finas fibras lignocelulósicas (ANTUNES et al., 2016; OGBONNA et al., 1994).

Segundo Siqueira et al. (2009), no Brasil, a maior parte da plantação e cultivo da bucha vegetal se encontra na região Sudeste. O estado de Minas Gerais contém um território acima de 100 hectares para seu plantio, sendo o município de Bonfim, devido à sua alta escala de produção, conhecido como capital das buchas vegetais no país. Não há dados estatísticos sobre a produção da bucha em nível nacional (ABBAD, 2020; FERREIRA et al., 2010).

Poucos estudos detalham os métodos de cultivo e de processamento até sua chegada ao comércio. O processo produtivo é relativamente artesanal. Sabe-se que a produção se inicia com um manejo apropriado e eficaz do solo para evitar avarias a safra e não causar erosão do solo. Devem ser observadas as características principais do solo

como a textura, porosidade, cor, permeabilidade, pH em torno de 6,0 e um terreno de areno-argiloso a argiloarenoso, com teor satisfatório de matéria orgânica sem possibilidade de encharcamento (ALMEIDA, 2016).

Após a preparação do local é realizado o plantio, nos meses de setembro e outubro, época quando se iniciam as chuvas e há um aumento na temperatura, sendo a colheita realizada nos meses de março e abril (FERREIRA et al., 2010).

A colheita é realizada manualmente quando os frutos apresentam coloração amarelo pálido, fase fisiologicamente madura. Posteriormente a bucha é descascada e lavada, buscando que as fibras mantenham sua cristalinidade natural. Após esta primeira fase de remoção das sementes e da casca, usualmente, é realizado um segundo enxágue para a eliminação dos resíduos e sementes remanescentes. A etapa subsequente consiste na secagem em varais, bancadas e/ou ripas por 48h, à sombra preferencialmente, para que as fibras mantenham a maciez e não ressequem ao sol, desde que o local seja bem arejado. Após todo esse processo as buchas podem ser armazenadas por longos períodos, em locais arejados e secos, para comércio e/ou beneficiamento (BLIND, 2016).

O uso da bucha vegetal é mais conhecido pela sociedade para a higiene pessoal e geral, porém, estudos sobre outras aplicações vêm ganhando espaço. Pesquisas ao longo dos anos mostraram que a fibra da bucha também pode ser aplicada como agente de reforço em compósitos poliméricos, uso em palmilhas de calçados, isolamento acústico, térmico e cerâmico, fabricação de vasos biodegradáveis, filtros de óleo, assentos e encostos (COSTA, 2018), agente mecânico no controle de placa bacteriana e gengivite (BOTTIN et al., 1998) dentre outras aplicações (BLIND, 2016). Estudos do uso como adsorvente de corantes (Oliveira, 2007; Antunes et al. 2016); cádmio (LINDINO et al., 2014), cromo (NETO, 2016) e de eteraminas (BASTOS, 2018; FRANCO, 2019) podem ser encontrados.

Estudos recentes do grupo de Pesquisa em Processamento Mineral e Meio Ambiente do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (MINPENV/DEMIN/UFMG) buscam soluções para o tratamento de efluentes e o reuso da água industrial em processos minerais. O projeto teve início com Bastos (2018),

que promoveu a funcionalização da bucha vegetal com ácido cítrico e avaliou seu posterior uso na adsorção de eteramina de soluções aquosas.

Bastos (2018), utilizando avaliações de hidrofobicidade e análises por espectrometria no infravermelho, confirmou a hidrofobicidade das fibras, com grupos hidroxila - OH predominantes na estrutura da celulose. Foi determinada uma área superficial específica de 22,47m²/g, considerada baixa se comparada a carvões ativados, que apresentam áreas superiores 500m²/g (BRUM et al., 2008). O potencial zeta das fibras apresentou-se negativo na faixa de pH entre 4 e 10, atribuída essa característica à presença de grupos carboxílicos.

Utilizando-se soluções sintéticas de eteramina (Flotigam EDA 3C da Clariant) de 200mg/L, em pH 10 (ajustado com NaOH) e 20g/L de concentração da bucha funcionalizada obteve-se uma melhor capacidade de adsorção da eteramina. O equilíbrio da adsorção foi alcançado em sessenta minutos e o modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentou melhor ajuste com coeficiente de correlação R² = 0,999. Obteve-se uma remoção máxima de 85% da amina e capacidades de adsorção no equilíbrio, medidos em COT, de 10,32mg/g; 9,82mg/g e 9,69mg/g em temperaturas de 30°; 35° e 40°C, respectivamente. O modelo de Freundlich representou bem os resultados, indicando adsorção em multicamadas.

Franco (2019) deu sequência ao estudo de Bastos (2018), utilizando a bucha vegetal não funcionalizada e não cominuída, em sistema batelada, expandindo o estudo para a avaliação da presença de amido nas soluções e efluentes semissintéticos da flotação de minério de ferro itabirítico. Ao passo em que Bastos (2018) mediu a capacidade de adsorção utilizando o COT (Carbono Orgânico Total), Franco (2019) utilizou a determinação de amina pelo método do verde de Bromocresol (ARAUJO et al., 2016) associada a medidas de DQO. Portanto, os valores de Bastos (2018) e Franco (2019) não podem ser comparados diretamente. Após a lavagem da bucha com água destilada, foi observada uma capacidade de adsorção de 41mg/g (eteramina, Flotigam EDA 3C da Clariant) pela bucha *in natura* a 35°C. A remoção alcançou 95%, com solução de eteramina de concentração inicial de 200mg/L e pH 11. Utilizando o efluente semissintético, a quantidade removida foi reduzida para 61%. Franco (2019) também obteve melhor ajuste com o modelo cinético de pseudo

segunda ordem e a isoterma em formato tipo S (modelo de Sips), apresentou o melhor ajuste com $R^2 = 0,993$, levemente superior aos ajustes obtidos pelos modelos de Freundlich e Temkim, que apresentaram valores de $R^2 = 0,958$ e $R^2 = 0,957$, respectivamente. O estudo mostrou que a presença de amido na solução semissintética de flotação teve influência negativa na capacidade de adsorção da eteramina, mas o equilíbrio de adsorção permaneceu em sessenta minutos.

Com base nos estudos de Bastos (2018) e Franco (2019) foi possível observar um bom desempenho da bucha vegetal em pH 10 e temperatura de aproximadamente 30°C com equilíbrio em 1h para a remoção de eteramina. A adsorção física em multicamadas foi indicada pelo ajuste do modelo da isoterma de Freundlich.

4 METODOLOGIA

4.1 Lavagem da Bucha *Luffa Cylindrica*

A *Luffa Cylindrica* utilizada foi adquirida no Ceasa em um lote com 12 unidades do fornecedor **Charles Antônio Mendes** (com plantio próprio) do município de Bonfim localizado no estado de Minas Gerais. Para a etapa de lavagem, as buchas vegetais foram cortadas em pequenas unidades de cerca de 3cm de altura como mostra a Figura 4.1. Após a retirada manual das sementes, as buchas, em pedaços, foram lavadas com água de torneira para a remoção de material particulado e substâncias orgânicas residuais da etapa de produção.

Figura 4.1 – Bucha vegetal (*Luffa Cylindrica in natura*) em unidades de 3cm cada.



Durante a lavagem, foram coletadas amostras da água de torneira antes e após o contato com a bucha para a determinação do conteúdo de substâncias orgânicas liberadas, medido indiretamente, em triplicata, por análise de DQO (Demanda

Química de Oxigênio) e COT (Carbono Orgânico Total). Os valores obtidos foram comparados posteriormente. Em cada frasco de vidro (A e B) de 2,5L adicionou-se uma proporção de 10g de bucha para 1L de água de torneira (10g/L) como mostra a Figura 4.2. O diagrama de blocos (Figura 4.3) exemplifica o processo de lavagem realizado no bioissorvente *Luffa cylindrica*.

Figura 4.2 – Lavagem da bucha vegetal em sistema de rolos com frascos contendo 10g de bucha vegetal e 1L de água.



A densidade relativa da *Luffa Cylindrica in natura* em temperatura ambiente foi obtida por picnometria a água em picnômetro de 100ml. A densidade foi obtida através da equação 4.1.

$$d_s = \frac{A_2 - A_1}{(A_3 + A_2) - (A_1 + A_4)} \quad (4.1)$$

Onde:

d_s = Densidade relativa dos sólidos;

A_1 = Massa do picnômetro vazio;

A_2 = Massa do picnômetro + amostra;

A_3 = Massa do picnômetro + água;

A_4 = Massa do picnômetro + amostra + água.

A densidade aparente foi obtida em proveta de 100ml, conforme equação 4.2 (modificada da equação 3.23 do item 3.3.3). A densidade depende da compactação

utilizada, logo, o valor para a realização do cálculo provém do volume da coluna preenchido pela bucha.

$$\rho_a = \frac{m_{ads}}{V_D} \quad (4.2)$$

Onde:

V_D = Volume da proveta ocupado pela bucha (cm^3);

m_{ads} = Massa do adsorvente (g).

Figura 4.3 – Processo de lavagem do bioissorvente, sem controle de temperatura e pH, com proporção de 10g de bucha para 1L de água de torneira e 60 minutos para cada estágio.



4.2 Ensaio de Adsorção em Batelada

Nos ensaios de adsorção, a liberação de extrativos residuais foi monitorada por ensaios em branco e os valores obtidos foram descontados dos valores referentes a alteração do COT da solução devido à adsorção.

4.2.1 Comparação de Sistemas Experimentais e Efeito da Agitação

Foram comparados três sistemas distintos para a escolha daquele que mais se adequava para os ensaios com a bucha em pedaços, consideradas a estabilidade do processo e facilidade de manuseio. Os sistemas testados foram o sistema de rolos (o mesmo usado na lavagem das buchas), o sistema de jarros (jar test) e o agitador de frascos (shaker).

Nesta etapa do trabalho, a bucha teve seu tamanho reduzido para pedaços com cerca de 2cm por 1,5cm, como mostra a Figura 4.4. Utilizou-se a razão bucha/solução igual a 4g/L, mesmo valor utilizado por Franco (2019), visando permitir a cobertura completa da bucha pela solução de eteramina. A análise foi realizada da mesma forma para os três sistemas, sendo, que foi colocado no recipiente 4g de bucha previamente lavada e cortada, posteriormente foi adicionado o volume de EDA correspondente a cada teste (mencionado abaixo). O sistema de rolos foi fechado com uma rolha de plástico, o sistema tipo shaker foi vedado com plástico *parafilm* e o Jar test foi mantido sem vedação, pois o havia risco de vazamento da solução de EDA, quando em agitação.

Figura 4.4 – Bucha cortada para ensaios de adsorção em batelada.



Foi preparada uma solução padrão estoque de eteramina de 2g/L. Dessa solução padrão, foi diluído o volume de solução para cada sistema, de acordo com a equação 4.3.

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \quad (4.3)$$

Onde:

C_1 = Concentração inicial de eteramina (2000mg/L);

V_1 = Volume a ser encontrado da concentração desejada;

C_2 = Concentração desejada de eteramina;

V_2 = Volume inicial padrão de eteramina (1000ml).

Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- pH: sem ajuste;
- Temperatura: 26°C (\pm 1,5°C);
- Taxas de agitação do jar test e shaker: 100rpm, 150rpm e 180rpm;
- Taxas de rotação do sistema de rolos: 48rpm e 76rpm;
- Volume de solução de EDA para o shaker: 200ml;
- Volume de solução de EDA para o jar test: 250ml;
- Volume de solução de EDA para o sistema de rolos: 500ml;
- Proporção sólido/líquido: 4g/L;
- Concentrações de eteramina (Clariant Flotigam EDA 3C): 50mg/L e 100mg/L;
- Tempo: 30 minutos.

Foram retiradas amostras de 5ml e avolumadas em balão volumétrico de 30ml com água destilada ao final de cada ensaio, para a realização da análise quantitativa da concentração indireta de eteramina através da medida de COT.

4.2.2 Ensaios Cinéticos

Nos ensaios de avaliação da cinética de adsorção a coleta das amostras foi a cada 10 minutos em um período total de 60 minutos, no agitador tipo shaker. O tempo estipulado foi determinado de acordo com trabalhos realizados anteriormente a este,

por Bastos (2018) e Franco (2019). Os ensaios foram realizados em duplicata com proporção sólido/líquido inicial de 4g/L. As condições experimentais foram:

- pH: sem ajuste;
- Temperatura: 26°C ($\pm 1,5^\circ\text{C}$);
- Agitação: 150rpm;
- Volume de solução de EDA: 200ml;
- Concentrações de eteramina (Clariant Flotigam EDA 3C): 50mg/L e 200mg/L;
- Tempo de coleta de amostras: 0min, 10min, 20min, 30min, 40min, 50min e 60min.

4.2.3 Isoterma de Adsorção

O tempo de equilíbrio obtido previamente foi utilizado para os ensaios de obtenção dos dados para construção das isotermas de adsorção. Ensaios em batelada foram executados em triplicata em erlenmeyers de 250ml e mantidos sob agitação constante na incubadora shaker, da marca Nova Técnica em temperatura ambiente. Utilizou-se 0,8g de bucha previamente lavada para cada 200ml de solução de eteramina EDA 3C Flotigam, da Clariant (4g/L). As condições para a realização dos ensaios foram:

- pH: sem ajuste;
- Temperatura: 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$);
- Agitação: 150rpm;
- Volume de solução de EDA: 200ml;
- Concentrações de eteramina (Clariant Flotigam EDA 3C): 20mg/L; 40mg/L; 50mg/L; 60mg/L; 80mg/L; 100mg/L; 120mg/L; 135mg/L; 150mg/L; 170mg/L; 185mg/L; 200mg/L;
- Tempo: 40 minutos.

Amostras de 5ml foram retiradas ao final do ensaio e avolumadas em balão volumétrico de 30ml com água destilada para a determinação da concentração de orgânicos por COT.

O efeito do pH foi realizado para a escolha de um valor ideal para adsorção em coluna de leito fixo. O ensaio foi realizado em duplicata em erlenmeyers de 250ml e mantidos sob agitação constante na incubadora shaker, da marca Nova Técnica, com 0,8g de bucha previamente lavada para cada 200ml de solução de eteramina EDA 3C Flotigam, da Clariant (4g/L). As condições dos ensaios foram:

- pH's: 7,5; 8,5; 9,5; 10,5;
- Temperatura: 22°C (\pm 1°C);
- Agitação: 150rpm;
- Volume de solução de EDA: 200ml;
- Concentrações de eteramina (Clariant Flotigam EDA 3C): 150mg/L;
- Tempo: 120 minutos.

4.3 Análise Química

4.3.1 Demanda Química de Oxigênio (DQO)

A análise da DQO foi realizada para determinar a quantidade de compostos orgânicos liberados pela bucha durante a lavagem. Utilizou-se o método colorimétrico de refluxo fechado do Standard Methods (2017) em faixa de baixa DQO (para valores menores do que 90 mgO₂/L) e em faixa de alta DQO (valores entre 100 mgO₂/L e 900 mgO₂/L), dependendo da amostra.

Para essa análise, foram adicionados aos tubos de ensaio 1,5ml de solução digestora de dicromato de potássio a 0,04mol/L para alta DQO (>100mgO₂/L) e 0,004mol/L para baixa DQO (<90mgO₂/L), 3,5ml da solução ácida de sulfato de prata a 0,03M e, por fim, 2,5ml da amostra, todos com auxílio de uma pipeta graduada de 5ml. As análises de cada amostra foram realizadas em triplicata.

Os tubos de ensaios foram fechados, homogeneizados e colocados no bloco digestor Dry Block da Cienlab por 2 horas a 150°C. Ao final da digestão, os tubos foram mantidos sem exposição à luz por 24 horas. Posteriormente, a leitura da absorbância foi realizada no espectrofotômetro UV/Vis da marca Bel *Photonics*, em comprimento de onda de 420nm (faixa baixa, para valores abaixo de 90 mgO₂/L) e de 600nm (faixa alta, para valores de 100mgO₂/L a 900 mgO₂/L). As curvas de calibração, Apêndice

B1, para as faixas baixa e alta, foram construídas com solução padrão de biftalato de potássio em concentrações variando de 20mgO₂/L a 1000mgO₂/L (STANDARD METHODS, 2017).

4.3.2 Análise da Concentração de Eteramina

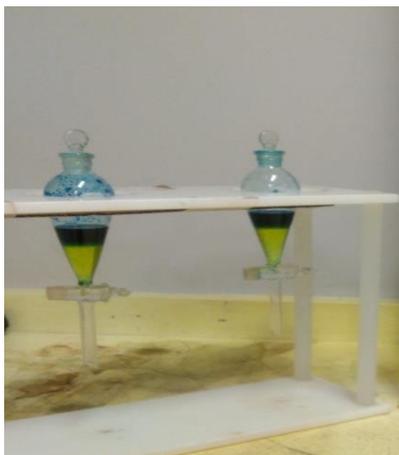
A quantificação da concentração de eteramina foi realizada pelo método colorimétrico do verde de bromocresol, apresentado na carta patente n° PI 0705593-5 de Araujo et al. (2016). Foi preparada a solução de verde de bromocresol e uma solução tampão de biftalato de potássio, para regular o pH da solução de verde de bromocresol em 5,0.

O biftalato de potássio foi seco por 30 minutos a 110°C, foi pesado 4,08g e dissolvido em água. 95,4ml de solução de NaOH a 4% p/v (4g de NaOH em 100ml de água) foram adicionados a solução de biftalato de potássio e a mistura foi avolumada em um balão de 200ml.

0,4g de verde de bromocresol foram dissolvidos em aproximadamente 15ml de álcool etílico P.A. e após ajuste do pH, foi avolumado em um balão de 200ml com água destilada. Para a correção do pH da solução de verde de bromocresol para pH 5 utilizou-se aproximadamente 2,5ml da solução tampão de biftalato de potássio preparada anteriormente. Para a construção da curva de calibração e medidas subsequentes, foram utilizados 12,5ml de clorofórmio P.A. ACS da SYNTH, 5ml da solução indicadora do verde de bromocresol e 5ml da amostra recolhida dos testes em um funil de separação de 60ml. A mistura foi homogeneizada e colocada em repouso por 5 minutos, aproximadamente, para que houvesse a separação das fases.

Após o período de repouso, vagarosamente foram separadas a fase mais densa (parte inferior, amarelada) da menos densa (parte superior, mais escura) como mostra a Figura 4.5. A fase mais densa foi colocada na cubeta de vidro para leitura da absorbância no espectrofotômetro (UV/VIS) da marca Bel Photonics no comprimento de onda de 409nm.

Figura 4.5 – Imagem da distribuição de fases na determinação da concentração de amina pelo método colorimétrico do verde de bromocresol.



4.3.3 Análise de Carbono Orgânico Total (COT)

Para a realização das análises de COT, amostras de 5ml foram diluídas em 25ml de água destilada e homogeneizadas, totalizando 30ml de amostra para a leitura no equipamento TOC-L, Figura 4.6. As curvas padrão de COT e CT (Carbono Total) foram obtidas utilizando solução padrão de biftalato de potássio, e o CI (Carbono Inorgânico) foi obtido por uma solução padrão de carbonato + bicarbonato de sódio.

Figura 4.6 – Analisador de Carbono Orgânico Total Shimadzu TOC-L.



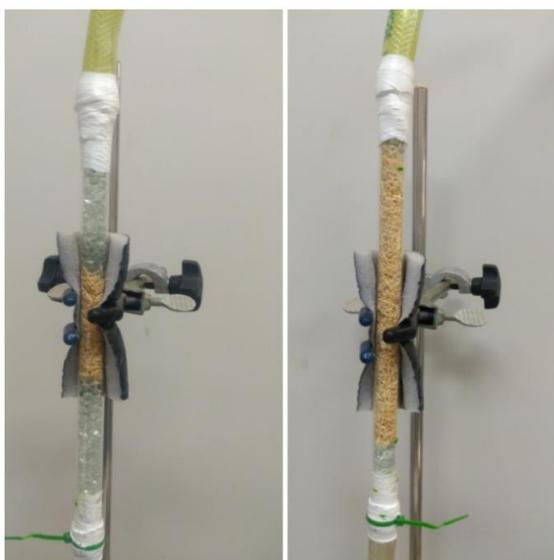
4.4 Ensaios de Adsorção em Coluna de Leito Fixo

O sistema de adsorção em leito fixo foi constituído por uma coluna de acrílico de 25cm de altura e diâmetro interno de 13mm. A alimentação da coluna foi realizada por uma bomba peristáltica BP600 da marca Milan. O adsorvente *Luffa Cylindrica* foi empacotado entre duas camadas de esferas de vidro (com diâmetro médio de 4,8mm), de forma a manter a razão massa/volume, como mostra a Figura 4.7. Os ensaios foram realizados nas seguintes condições:

- pH: 7,5 ($\pm 0,3$) ajustado com solução de ácido clorídrico;
- Temperatura: 26°C ($\pm 2^\circ\text{C}$);
- Vazões: 3,2ml/min; 8,9ml/min; 14,5ml/min e 22,8ml/min;
- Alturas do leito: 5cm, 10cm, 15cm e 20cm;
- Concentrações de alimentação de EDA: 50mg/L; 150mg/L;
- Razões altura/diâmetro do leito: 3,85cm; 7,69cm; 11,54cm e 15,39cm.

A solução sintética de eteramina foi mantida em um recipiente fechado, em agitação por um agitador magnético da marca Fisatom, e bombeada em fluxo ascendente, visando reduzir a formação de caminhos preferenciais e promover um maior contato entre a fase fluida e o adsorvente (bucha vegetal). Amostras de 5ml da solução foram coletadas na saída da coluna a cada 15min até a saturação e analisadas quanto ao conteúdo de COT.

Figura 4.7 – Coluna de Leito Fixo de 5cm de altura (esquerda) e 15cm de altura (direita)



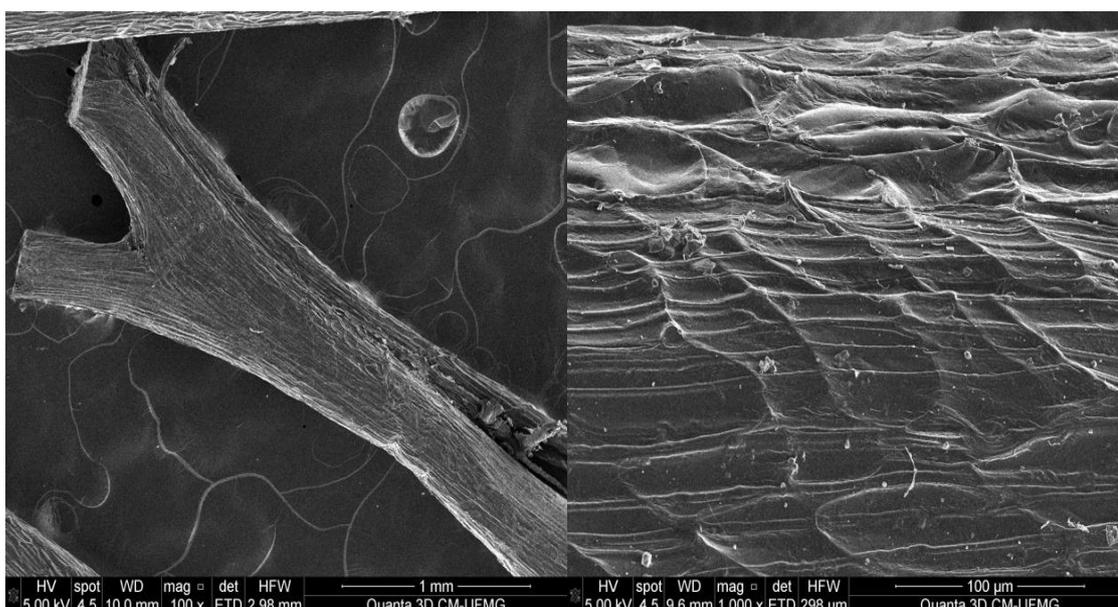
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Lavagem da Bucha *Luffa Cylindrica*

A lavagem foi realizada para reduzir o conteúdo de matéria orgânica residual remanescente nas fibras da *Luffa Cylindrica*, além de obter o tempo e o número de estágios adequados considerando a aplicação subsequente do material.

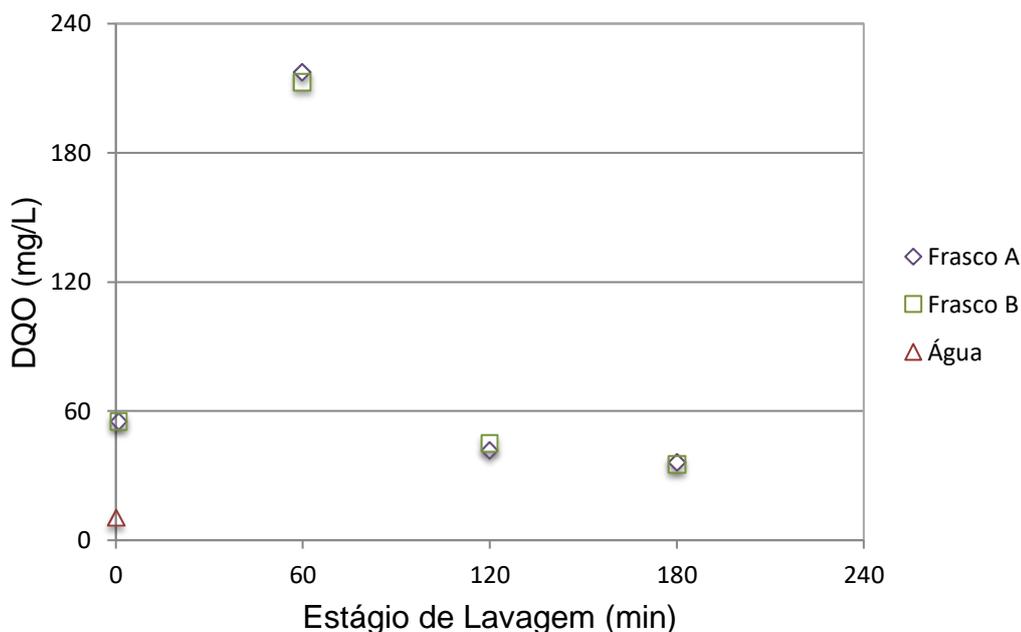
Utilizando a equação 4.1 (apresentada no item 4.4), obteve-se uma densidade relativa de $0,614\text{g/cm}^3$, e a densidade aparente obtida pela equação 4.2 (item 4.4), foi de $0,8\text{g/cm}^3$. Este valor de densidade está situado entre a densidade aparente para várias fibras vegetais que se situam entre $0,6\text{g/cm}^3$ e $2,55\text{g/cm}^3$. A área superficial específica para a faixa de tamanho de partícula de $-2,00$ a $+1,41\text{mm}$ utilizada neste estudo foi de $22,47\text{m}^2/\text{g}$ resultado do estudo de Bastos (2018). A Figura 5.1 mostra micrografias da *Luffa Cylindrica* via MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) por elétrons secundários em que podem ser observadas as fibras dispostas em um arranjo multidirecional, bem como uma superfície sólida rugosa.

Figura 5.1 – Micrografias de fibras de *Luffa Cylindrica* obtidas em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).



Os resultados obtidos no presente estudo estão apresentados na Figura 5.2.

Figura 5.2 – Evolução da liberação de orgânicos determinados pela DQO para lavagem em corrente cruzada em estágios de 60min da bucha vegetal com água em temperatura ambiente e razão sólido-líquido de 10g/L.



Observa-se a solubilização dos compostos orgânicos (extrativos) pelo aumento da DQO da água, mas que reduz consideravelmente de 217mg/L para 42mg/L no segundo estágio, e para 36mg/L no terceiro estágio de lavagem, com desvio padrão igual a 0,001. A partir dos resultados, buscando minimizar também o consumo de água nessa etapa, decidiu-se utilizar três estágios de lavagem, uma vez que, houve expressiva redução de 81% do conteúdo de extrativos liberados do primeiro para o segundo estágio, e do segundo para o terceiro estágio a redução da DQO foi pequena, de 14%. O valor da DQO da água utilizada na lavagem foi de 10,3mg/L.

Propõe-se a partir dos resultados obtidos neste trabalho que os próprios fornecedores realizem a lavagem das buchas vegetais e obtenham um produto de maior valor agregado para uso como adsorvente na indústria. Neste contexto a água utilizada no processo de lavagem da bucha pode ser reutilizada na irrigação do solo, na etapa do plantio das buchas que, inclusive, transfere nutrientes ao solo favorecendo a plantação.

5.2 Adsorção em Batelada

5.2.1 Comparação de Sistemas Experimentais e Efeito da Agitação

Para comparar os resultados dos trabalhos de Bastos (2018) e Franco (2019) foram realizadas medidas de COT de diferentes soluções de eteraminas preparadas a partir da amina da marca Clariant (FISPQ no Anexo II) e construída a Figura 5.3.

A equação 5.1, com $R^2 = 0,9979$ permite comparar o resultado de concentração de eteramina e COT, observados nos dois trabalhos.

$$COT(mg/L) = 0,7875 \times \text{Concentração de eteramina (mg/L)} + 0,9322 \quad (5.1)$$

Foram testados três sistemas, sendo eles, o sistema de jarros (*jar test*), o agitador de frascos do tipo *shaker* e o sistema de rolos (*rolling bottles*). Buscou-se verificar qual sistema apresentaria maior estabilidade e facilidade de manuseio para o estudo em diferentes velocidades de agitação: 100rpm, 150rpm e 180rpm, com exceção do sistema de rolos cujas agitações foram de 48rpm e 76rpm. Os testes foram realizados por trinta minutos com concentrações iniciais de eteramina de 50mg/L e 100mg/L e determinação do COT.

A Figura 5.4 mostra a % de remoção de COT *versus* a agitação em cada sistema.

Figura 5.3 – Valores de COT para diferentes concentrações de Eteramina (FLOTIGAM EDA 3C da Clariant).

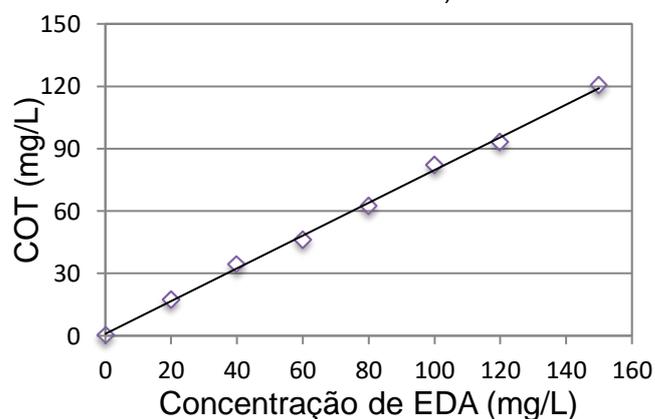
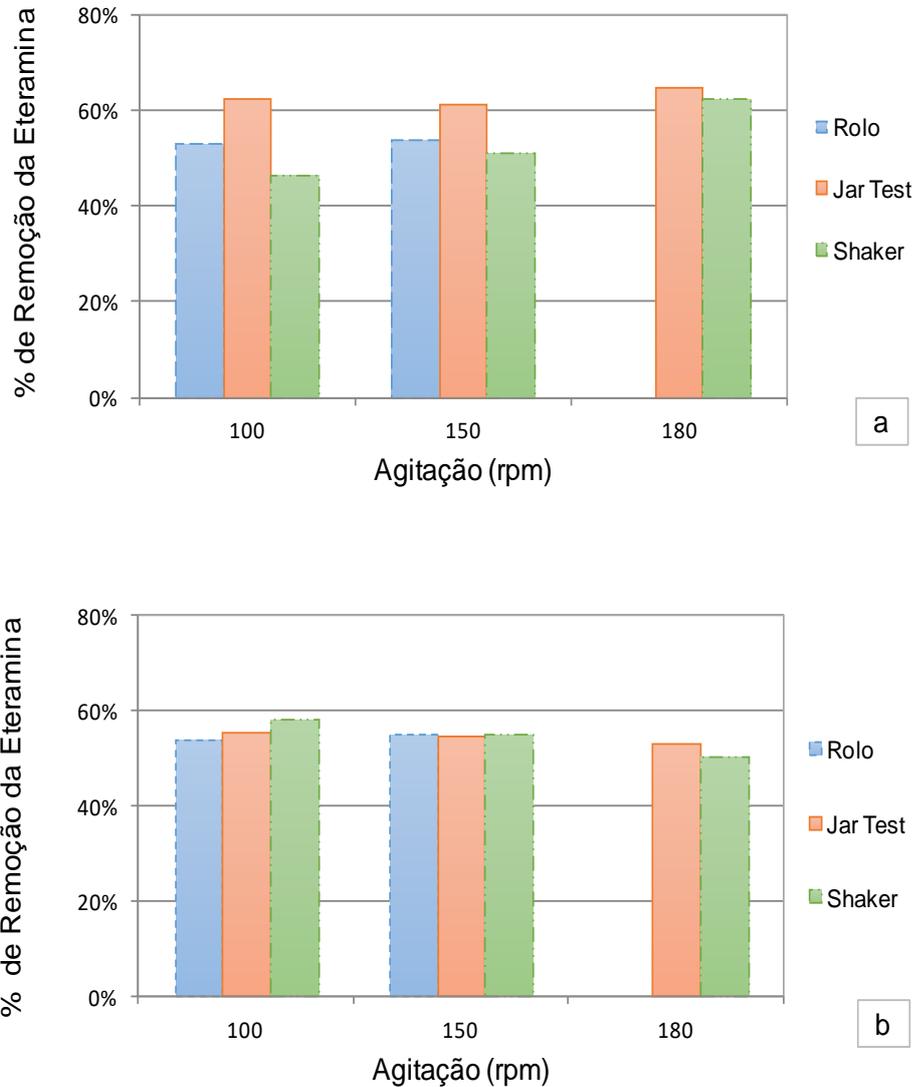


Figura 5.4 - % de remoção da eteramina para diferentes sistemas experimentais e agitação, para concentrações iniciais de EDA de a) 50mg/L (COT= 48,26mg/L) e b) 100mg/L (COT= 76,92mg/L), agitação: rolo (48rpm e 76rpm); jar test e shaker (100rpm, 150rpm e 180rpm)



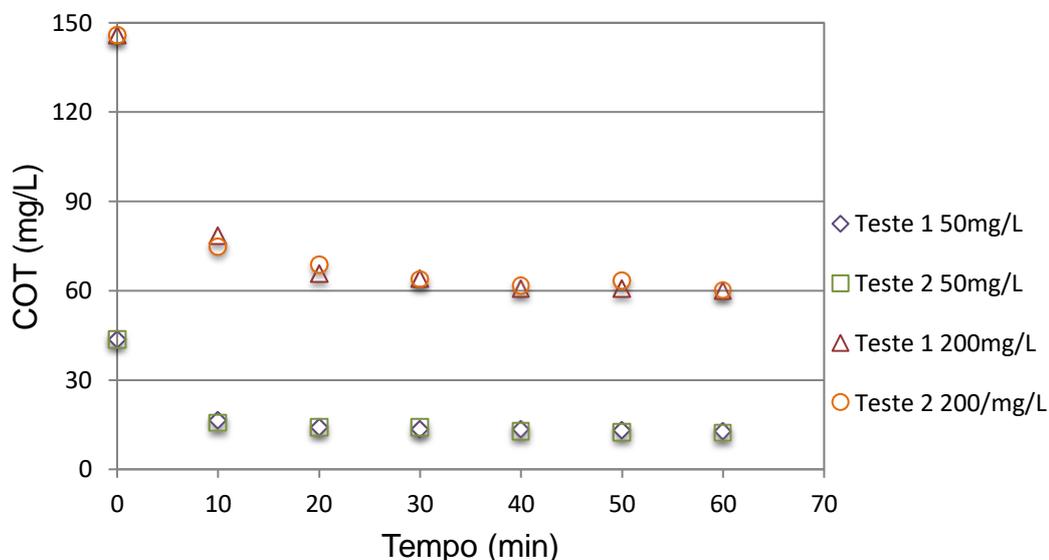
Observa-se que o *jar test* apresentou maior eficiência de remoção, acima de 60%, para baixa concentração (50mg/L) seguido do sistema de rolos que teve o valor também próximo a 50%. O *shaker* se destacou tanto na remoção quanto na estabilidade, principalmente na concentração de EDA igual a 100mg/L, além de, uma maior facilidade no manuseio e confiança nos dados em comparação ao sistema de rolos e o *Jar Test*. A agitação em 150rpm foi escolhida por ter tido menor interferência em repetições dos pontos em relação aos sistemas.

5.2.2 Ensaios Cinéticos

A Figura 5.5 apresenta a variação do COT com o tempo, onde se verifica uma adsorção pronunciada nos primeiros 10 minutos e que se estabiliza a partir de 30

minutos. Para os ensaios subsequentes de obtenção das isothermas, definiu-se uma margem de segurança de 10 minutos e adotou-se então o tempo de equilíbrio de 40 minutos. O pH inicial da solução de eteramina para a concentração de 50mg/L foi de 7,4 ($\pm 0,3$) e para 200mg/L o pH foi de 8,9 ($\pm 0,3$). As remoções foram de 71,5% e 58,8% para as concentrações iniciais de 50mg/L e 200mg/L, respectivamente, equivalendo a uma capacidade adsorptiva no equilíbrio de 7,83mgCOT/g e 21,44mgCOT/g, respectivamente, a 24°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Em todos os experimentos, descontou-se do valor total de COT o valor equivalente liberado pela bucha, obtido em um ensaio em branco.

Figura 5.5 – Concentração de orgânicos totais (mg/L) em função do tempo (min), COT (50mg/L) = 43,79mg/L e COT (200mg/L) = 145,86mg/L durante a adsorção por luffa cylindrica a 24°C e pH 7,4 (50mg/L) e 8,9 (200mg/L).



Os dados experimentais obtidos dos ensaios cinéticos foram analisados através de uma regressão múltipla realizada no software *OriginPro* 8.5. Modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem e o modelo de Elovich foram avaliados e os resultados são apresentados na Tabela I.5.

O modelo que apresentou melhor ajuste aos dados experimentais foi o de pseudo segunda ordem, baseando-se no coeficiente de correlação de 0,9853 para $C_i=50\text{mg/L}$ e 0,9852 para $C_i=200\text{mg/L}$. O modelo de pseudo segunda ordem também é usualmente observado como de melhor ajuste em sistemas similares para Adewuyi e Pereira (2017); Antunes et al. (2016); Bastos (2018); Demir et al. (2008); Franco

(2019); Neto (2016); YE; HU e WANG (2013) utilizando a *luffa cylindrica* como adsorvente. O valor de capacidade de adsorção no equilíbrio foi de 7,98mg/g para a concentração de 50mg/L e 22,47mg/g para a concentração de 200mg/L de eteramina.

Tabela I.5 – Parâmetros cinéticos de adsorção da eteramina por *luffa cylindrica* a 24°C e pH 7,4 (50mg/L) e 8,9 (200mg/L).

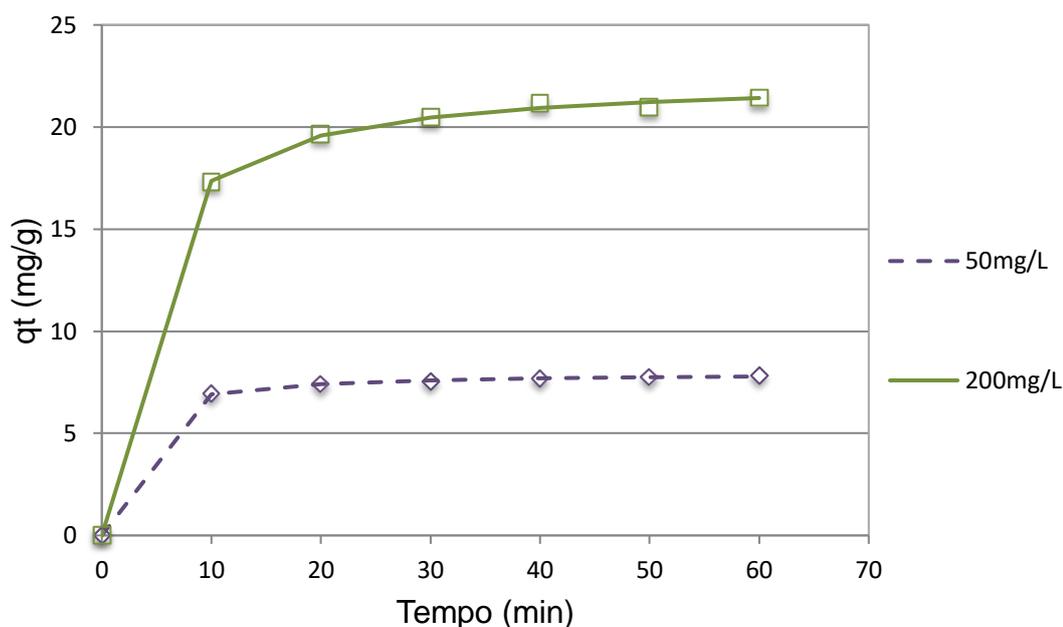
	50 mg/L	Standard Error (50mg/L)	200 mg/L	Standard Error (200mg/L)
Pseudo Primeira Ordem	$R^2 = 0,8045$ $K_1 = 0,23087$ $q_e = 7,66593$	$K_1 = 0,02078$ $q_e = 0,06671$	$R^2 = 0,9124$ $K_1 = 0,16856$ $q_e = 20,9572$	$K_1 = 0,01276$ $q_e = 0,22382$
Pseudo Segunda Ordem	$R^2 = 0,9853$ $K_2 = 0,08247$ $q_e = 7,97945$	$K_2 = 0,0053$ $q_e = 0,0312$	$R^2 = 0,9852$ $K_2 = 0,01515$ $q_e = 22,46884$	$K_2 = 0,00111$ $q_e = 0,165$
Elovich	$R^2 = 0,9719$ $\alpha = 100905,23365$ $\beta = 2,08013$	$\alpha = 112454,02774$ $\beta = 0,15843$	$R^2 = 0,9218$ $\alpha = 615,846$ $\beta = 0,44715$	$\alpha = 642,419$ $\beta = 0,05813$

q_e (mg/g); K_1 (L/h); K_2 (mg/g.h); α (mg/g.min); β (g/mg).

Essa análise no aumento da adsorção associada à concentração inicial também foi observada nos estudos de Franco (2019) e Magriotis et al. (2010), que descreveram que o valor de 200mg/L ainda se encaixa em um valor ótimo de adsorção, pois, não houve indícios de saturação da superfície do adsorvente. De acordo com o apresentado anteriormente, em relação a quantidade adsorvida, a alta nos valores (ambos com remoções acima de 50%) se deve a capacidade da adsorção da bucha, por ainda haver sítios ativos que não foram ocupados mesmo em elevadas concentrações de amina e, também, como já é sabido, a possibilidade de adsorção em multicamadas.

A Figura 5.6 mostra o ajuste de pseudo segunda ordem para os dados experimentais. Uma inclinação mais acentuada da curva cinética indica a difusão das moléculas de eteramina na solução até a superfície do adsorvente e, para se atingir o equilíbrio do processo, deve ocorrer a difusão intrapartícula do adsorvente.

Figura 5.6 – Cinética de pseudo segunda ordem 50mg/L (COT = 43,79mg/L, pH 7,4) e 200mg/L (COT = 145,86mg/L, pH 8,9) na adsorção de eteraminas por luffa cylindrica a 24°C



5.2.3 Isotermas de Adsorção

As isotermas de adsorção apresentadas na Figura 5.7 foram obtidas em sistemas sem o ajuste e/ou controle de pH. A temperatura foi a ambiente, igual a 25,5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). As equações obtidas pela regressão são apresentadas juntamente com os dados experimentais.

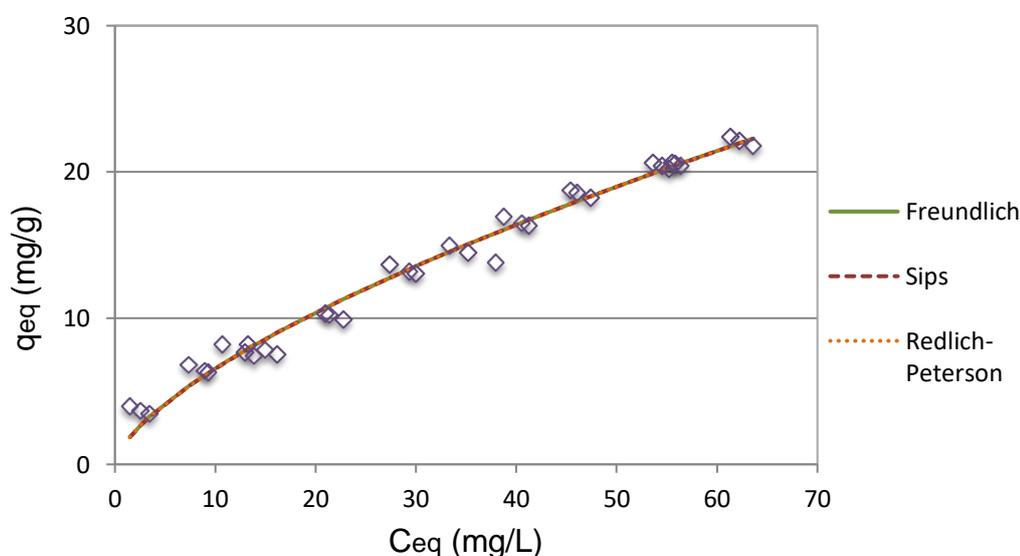
Para facilitar a análise, as equações dos modelos e suas restrições e condições de aplicação são sumarizadas na Tabela II.5. Verifica-se, com base nos coeficientes de correlação apresentados na Tabela III.5, que os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips são igualmente adequados e representam bem o sistema.

Tabela II.5 – Equações de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips.

Modelos de Isotermas	Equações	Referências
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	(ALLEONI; CAMARGO e CASAGRANDE, 1998; RUTHVEN, 1984)
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_{RP} \cdot C_e}{1 + a_{RP} \cdot C_e^{\beta}}$	(REDLICH e PETERSON, 1958)
Sips	$q_e = q_m \left[\frac{(K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}} \right]$	(SIPS, 1948)

De acordo com a Tabela III.5 é possível visualizar que o modelo de Freundlich ($R=0,9830$), fornece um fator n , corresponde à intensidade da adsorção, de 1,5115. O valor de n indica a afinidade do adsorvente-adsorvato, pela atração intermolecular entre ambos. Segundo o modelo de Freundlich uma adsorção é considerada favorável quando “ n ” se encontra entre 1 e 10. Uma forte interação adsorvato-adsorvente corresponde a valores próximos de 10, e valores de “ n ” próximos de 1, apontam para uma adsorção linear, onde as energias são iguais ao longo dos sítios de adsorção. Valores muito elevados de “ n ” indicam uma adsorção desfavorável (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 5.7 – Isotermas de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips para adsorção em batelada de EDA em *Iuffa cylindrica*, $T=25,5^{\circ}\text{C} (\pm 1^{\circ}\text{C})$ e pH entre 5,6 - 8,8.



A formação de multicamadas justifica esse aumento da quantidade adsorvida com a concentração de equilíbrio como previsto pelo modelo de Freundlich. A formação de

multicamadas também está prevista pelo modelo de Redlich e Peterson, adequado para adsorção em sistemas com uma ampla faixa de concentração do adsorvato, e que pode ser aplicado tanto para adsorventes com superfície heterogênea como homogênea. Em baixas concentrações, quando β aproxima-se de 1, o modelo de Redlich-Peterson se aproxima do modelo de Langmuir e em altas concentrações ele se equipara ao modelo de Freundlich, pois β tende a zero (ALLEN; MCKAY e PORTER, 2004; FEBRIANTO et al., 2009; FOO e HAMEED, 2010; NASCIMENTO et al., 2014).

O modelo de Sips também se transforma nos modelos de Freundlich e Langmuir, dependendo da heterogeneidade do adsorvente. Em baixas concentrações do soluto é equiparado ao modelo de Freundlich, enquanto em altas concentrações o modelo de Langmuir é obtido, característico de adsorção em monocamadas (FOO e HAMEED, 2010). Se o fator “n” do modelo de Sips for igual a 1, o sistema tem baixa heterogeneidade ajustando-se ao modelo de Langmuir, quando $n < 1$ retrata que a heterogeneidade do sistema foi elevada (SHINZATO et al., 2009).

Tabela III.5 – Isotermas de adsorção em batelada avaliadas para adsorção de EDA em *Iuffa cylindrica* a 25,5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e pH (variação) 5,6 - 8,8.

Modelos	Resultados	Standard Error	Modelos	Resultados	Standard Error
Freundlich	$R^2 = 0,9830$ $K_F = 1,4278$ $n = 1,5115$	$K_F = 0,1132$ $n = 0,0485$	Sips	$R^2 = 0,9824$ $q_m = 2886,34$ $n_{LF} = 0,6650$ $K_{LF} = 1,06 \times 10^{-5}$	$q_m = 89061,03$ $n_{LF} = 0,1014$ $K_{LF} = 5,07 \times 10^{-4}$
Langmuir	$R^2 = 0,9701$ $K_L = 0,0150$ $q_m = 44,6431$	$K_L = 0,0022$ $q_m = 3,8849$	Temkim	$R^2 = 0,4412$ $b = 1300,02$ $K_T = 53,8280$	$b = 240,8506$ $K_T = 71,2234$
Modelo	Resultados		Standard Error		
Redlich-Peterson	$R^2 = 0,9825$ $a_{RP} = 368466,46$ $\beta = 0,3384$ $K_{RP} = 525989,00$		$a_{RP} = 1,26 \times 10^{11}$ $\beta = 0,1075$ $K_{RP} = 1,79 \times 10^{11}$		

K_F ((mg/g).(L/mg).1/n); K_L (L/mg); q_m (mg/g); K_{LF} (($\text{mg}^{1-(1/nF)}$). $L^{1/nF}$. g^{-1}); K_T (L/mg); K_{RP} (L/g); a_{RP} (L/mg); a_{RP} (L/mg).

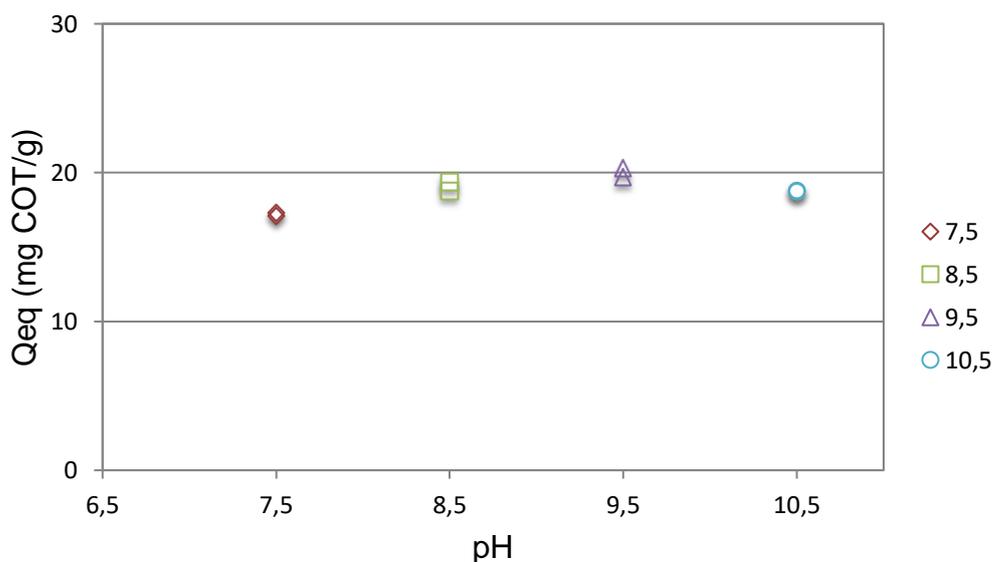
Em comparação com o estudo de Franco (2019) que antecede a atual pesquisa, podem-se comparar os resultados obtidos com o estudo das isotermas de adsorção. Franco (2019) quantificou a eteramina dos seus ensaios por meio do método do verde

de bromocresol enquanto a presente pesquisa analisou por meio do carbono orgânico total (COT).

No presente trabalho, os modelos de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips representaram bem os resultados, enquanto que, no trabalho de Franco (2019), em pH controlado nos ensaios em 7,5; 9,5 e 11, e uma temperatura um pouco mais elevada de 35°C, os modelos que melhor se ajustaram foram os de Temkim e Sips. Mas devido ao procedimento experimental de determinação da concentração de aminas, houve uma variabilidade maior nos resultados, os mesmos indicam a formação de multicamadas, além da interação adsorvato-adsorvente na superfície da bucha.

Para confirmar o efeito do pH a temperatura ambiente de 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), ensaios de adsorção com concentração inicial de eteramina de 150mg/L, agitação de 150rpm em 2 horas foram realizados em duplicata para os pH's 7,5; 8,5; 9,5 e 10,5, Figura 5.8. A liberação de orgânicos pela bucha foi descontada do COT medido.

Figura 5.8 – Capacidade de adsorção no equilíbrio *versus* pH. Concentração EDA = 150mg/L (COT=127mg/L), T = 22°C ($\pm 1^\circ\text{C}$), em 120 minutos



Observa-se que o controle e aumento do pH de 7,5 a 9,5 propicia um pequeno aumento da quantidade adsorvida, mas que um aumento subsequente leva a uma redução a valores de adsorção levemente superiores aos obtidos em pH 8,5 (os valores estão apresentados no Apêndice B).

Franco (2019) relata que o aumento do pH está diretamente ligado com a capacidade de adsorção do sistema, analisando que tal efeito pode ser correlacionado com a maior quantidade de espécies ionizadas na solução havendo assim maior interações eletrostáticas. Na faixa de pH 7,5 a 11,0 a autora observou que para os pH's 7,5 e 9,5 foram encontrados platôs largos entre inflexões presentes nas isotermas que aumentam a adsorção. O pH 10 se encontra em equilíbrio. A saturação da superfície do adsorvente é alcançada de forma rápida quando há o aumento da concentração de solução de eteramina. Visto isso e comparando com o presente trabalho é possível observar que para ambos os resultados de estudo prévio de pH, o mesmo entre 7,5 e 9,5 obtém resultados mais satisfatórios em relação a adsorção.

Levando em consideração a diferença nas temperaturas propostas para os testes (35°C para Franco (2019) e 22°C para a pesquisa em questão), percebe-se que não altera tal julgamento, uma vez que, o estudo das faixas de pH coincidem com a análise final.

Portanto, para a etapa seguinte de adsorção em leito fixo, o pH foi fixado em 7,5 ($\pm 0,3$) e a temperatura foi a ambiente de 26°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) sabendo que variações no pH na faixa de 7,5 a 9,5 alteram pouco a quantidade adsorvida.

5.3 Adsorção em Coluna de Leito Fixo

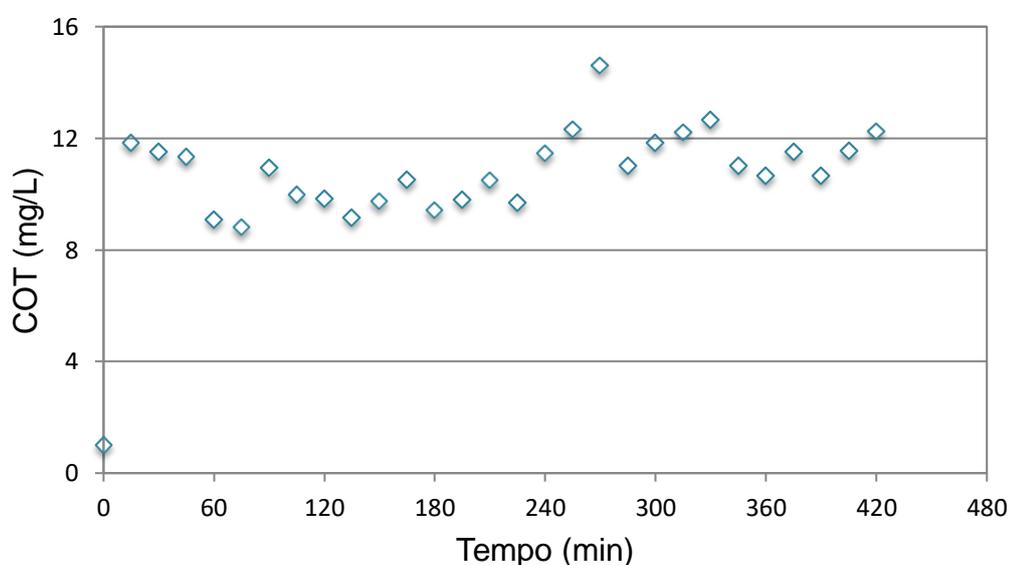
Nessa fase, as condições experimentais visaram avaliar a dinâmica da adsorção no leito para obter parâmetros de desempenho para uso do material em sistema contínuo. Variou-se a altura do leito, a vazão de alimentação da coluna, a concentração de EDA na alimentação. A fração ocupada do leito foi mantida entre 0,20-0,26. Foram realizados 13 ensaios e os modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart foram usados na avaliação dos resultados.

O comportamento das curvas de ruptura e a dinâmica de adsorção foram obtidos por meio da regressão múltipla das equações ajustadas aos dados experimentais, conforme itens 3.5.1 e 3.5.2. A determinação dos pontos de ruptura e exaustão se deu através do ponto onde se inicia a estabilidade em relação à concentração relativa, uma vez que C/C_0 não apresenta sentido, pois, já nos primeiros minutos o valor C/C_0

igual a 5%, usualmente utilizado na literatura, foi ultrapassado. Nesses experimentos o pH foi mantido em 7,5 ($\pm 0,3$) e a temperatura foi a ambiente de 26°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

Foi também avaliado o efeito da concentração de eteraminas em dois níveis: alto (150 mg/L) e baixo (50mg/L), considerando valores usuais encontrados em soluções do processamento mineral. Foi realizado um ensaio utilizando somente água, com COT=0,985mg/L e em pH 7,5 ajustado com solução de NaOH (Figura 5.9), para obter o conteúdo de orgânicos liberados pelo leito de bucha vegetal ao longo da operação da coluna. Verificou-se que a bucha continuava liberando um valor médio de 10,924mg/L, que foi descontado do COT dos ensaios de adsorção.

Figura 5.9 – Coluna de Leito fixo de água destilada, T=23,1°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e pH 7,5, COT=0,985 e pH 7,5.



De modo geral, o modelo de Yan apresentou melhores ajustes, avaliados através de coeficientes de correlação mais altos (sempre acima de 90%). O valor da constante “b” do modelo de Yan corresponde ao volume de transferência de massa enquanto a constante “a” é a inclinação da regressão realizada (NIGRI et al., 2019).

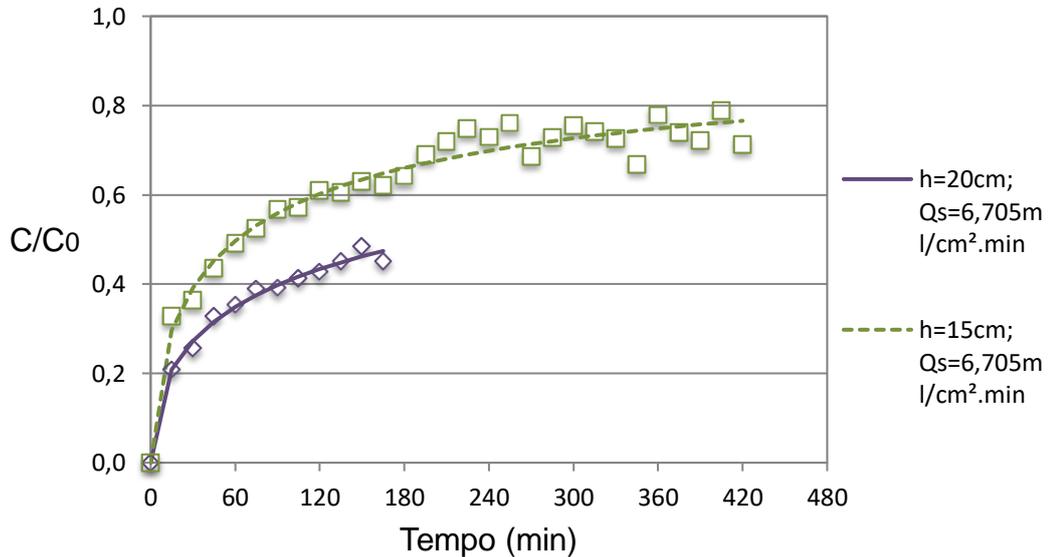
O efeito da altura do leito para a concentração inicial de 150mg/L, fração de ocupação do leito (F_L) igual a 0,20 e taxa de aplicação superficial de 6,705ml/cm².min, foram avaliados através dos modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart, Tabela V.5 e Figura 5.10.

Tabela IV.5 – Parâmetros de ajuste dos modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart para os testes com alturas de 20cm, 15cm (média dos testes 2 e 7)

Modelos	h = 20cm		h = 15cm	
	Qs = 6,705ml/cm ² .min		Qs = 6,705ml/cm ² .min	
	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error
Thomas	K _t = 7,63x10 ⁻⁵ q _t = 41588,5 R ² = 0,6943	K _t = 1,68x10 ⁻⁵ q _t = 4443,7	K _t = 2,88x10 ⁻⁵ q _t = 21412,7 R ² = 0,7391	K _t = 3,22x10 ⁻⁶ q _t = 7776,7
Clark	A = 1,3644 r = 0,00764 R ² = 0,7124	A = 0,2262 r = 0,0016	A = 0,67602 r = 0,00474 R ² = 0,6930	A = 0,0857 r = 6,45x10 ⁻⁴
Yan	a = 0,51403 b = 1795,4 R² = 0,9906	a = 0,0281 b = 104,6	a = 0,61507 b = 544,7 R² = 0,9665	a = 0,0331 b = 35,67
Adams-Bohart	K _t = 4,55x10 ⁻⁵ N = 11455,3 R ² = 0,6441	K _t = 1,13x10 ⁻⁵ N = 1783,0	K _t = 1,27x10 ⁻⁵ N = 28437,3 R ² = 0,5583	K _t = 2,29x10 ⁻⁶ N = 28437,3

K_t (ml/mg.min); q_t (mg/g); A: constante de Clark; r: coeficiente de transferência de massa (mg⁻¹); a, b: constantes de Yan; N (mg/L); R²: coeficiente de correlação; h_L: altura do leito.

Figura 5.10 – Efeito da altura do leito Teste 1 (h_L=20cm), 2 e 7 (h_L=15cm), Qs=6,705ml/cm².min, Co = 150mgCOT/L e F_L=0.20.



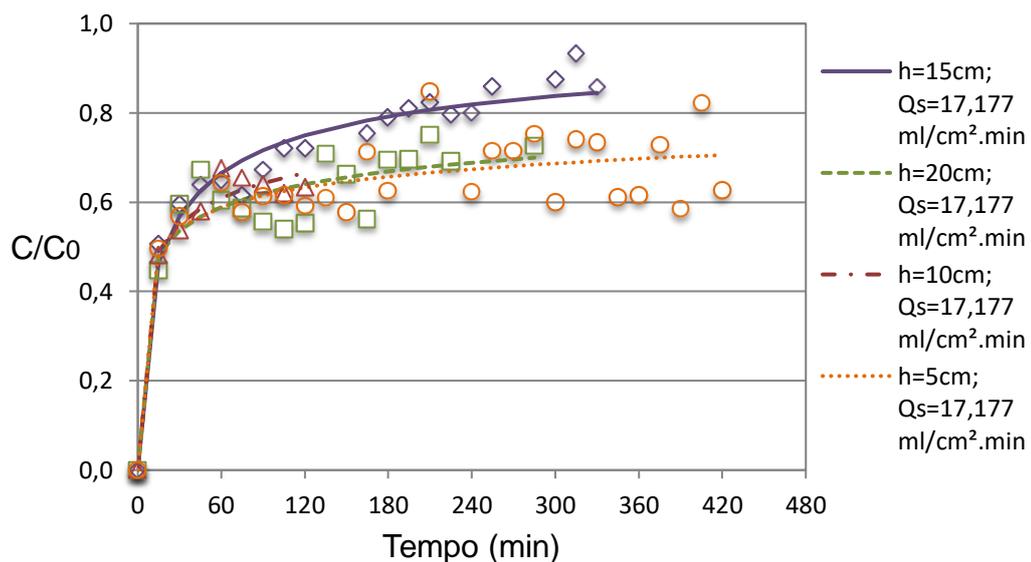
Os dois testes com alturas de 15cm são duplicatas, onde o primeiro teste com 15cm foi realizado por 180min e o segundo até 240min. Portanto, utilizou-se a média dos valores até o tempo de 180min complementados até 240min pelos resultados do segundo ensaio realizado.

Para os testes com alturas iguais a 15cm, 20cm e 10cm o modelo de Yan apresentou o melhor ajuste, baseado no coeficiente de determinação, R². Conforme esperado,

verifica-se que uma menor altura de leito causa uma exaustão mais rápida. Para o leito de 15cm verificou-se uma estabilização de C/C_0 em torno de 0,73, após 200 minutos de operação.

O efeito da altura do leito em uma maior taxa de aplicação superficial ($Q_s=17,177\text{ml/cm}^2.\text{min}$) é avaliado na Figura 5.11 e Tabela V.5.

Figura 5.11 – Efeito da altura do leito para os testes 3 ($h_L=15\text{cm}$), 4 ($h_L=20\text{cm}$), 6 ($h_L=10\text{cm}$) e 8 ($h_L=5\text{cm}$) e $Q_s=17,177\text{ml/cm}^2.\text{min}$, Concentração de Alimentação de EDA = 150mgCOT/L e $F_L=0.23$ (3,6 e 8) e $F_L = 0,26$ (4).



Nesse caso, observou-se uma variabilidade maior nos resultados que levou a uma redução dos coeficientes de correlação. Mas, ainda assim, o modelo de Yan continuou a apresentar o melhor ajuste, representando bem a curva de ruptura do sistema, exceto para a menor altura ($h=5\text{cm}$) que apresentou um ajuste pior. Observa-se também que devido a esses fatores, o efeito da altura do leito não ficou bem evidenciado, indicando que a taxa de aplicação superficial estava muito elevada, causando uma desestabilização da operação.

Tabela V.5 – Parâmetros de ajuste dos modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart para os testes 3 ($h_L=15\text{cm}$), 4 ($h_L=20\text{cm}$), 6 ($h_L=10\text{cm}$) e 8 ($h_L=5\text{cm}$)

Modelos	h = 15cm Qs = 17,177ml/cm ² .min		h = 20cm Qs = 17,177ml/cm ² .min	
	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error
Thomas	$K_t = 7,33 \times 10^{-5}$ $q_t = 1,34 \times 10^{-11}$ $R^2 = 0,8988$	$K_t = 2,88 \times 10^{-6}$ $q_t = 19640,4$	$K_t = 4,14 \times 10^{-5}$ $q_t = 1,08 \times 10^{-9}$ $R^2 = 0,5113$	$K_t = 4,79 \times 10^{-6}$ $q_t = 9889,2$
Clark	A = 0,5896 r = 0,0087 $R^2 = 0,6753$	A = 0,1152 r = 0,0018	A = 0,5901 r = 0,0056 $R^2 = 0,4069$	A = 0,1282 r = 0,0017
Yan	a = 0,5918 b = 428,7 $R^2 = 0,9647$	a = 0,0535 b = 69,27	a = 0,3113 b = 429,1 $R^2 = 0,8727$	a = 0,0776 b = 196,28
Adams-Bohart	$K_t = 1,72 \times 10^{-5}$ N = 44615,2 $R^2 = 0,5395$	$K_t = 3,87 \times 10^{-6}$ N = 5215,7	$K_t = 1,81 \times 10^{-5}$ N = 37722,3 $R^2 = 0,3409$	$K_t = 6,19 \times 10^{-6}$ N = 8321,9
Modelos	h = 10cm Qs = 17,177ml/cm ² .min		h = 5cm Qs = 17,177ml/cm ² .min	
	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error
Thomas	$K_t = 5,78 \times 10^{-5}$ $q_t = 1,73 \times 10^{-11}$ $R^2 = 0,5658$	$K_t = 8,48 \times 10^{-6}$ $q_t = 33034,6$	$K_t = 2,29 \times 10^{-5}$ $q_t = 50728,8$ $R^2 = 0,2632$	$K_t = 7,35 \times 10^{-6}$ $q_t = 167688,0$
Clark	A = 0,8156 r = 0,0139 $R^2 = 0,4514$	A = 0,2847 r = 0,0055	A = 0,4562 r = 0,0026 $R^2 = 0,2701$	A = 0,0829 r = $8,12 \times 10^{-4}$
Yan	a = 0,3503 b = 385,0 $R^2 = 0,9745$	a = 0,0692 b = 103,7	a = 0,2642 b = 350,4 $R^2 = 0,7837$	a = 0,0631 b = 212,6
Adams-Bohart	$K_t = 4,40 \times 10^{-5}$ N = 38229,4 $R^2 = 0,3278$	$K_t = 2,24 \times 10^{-5}$ N = 11748,0	$K_t = 7,23 \times 10^{-6}$ N = 325209,1 $R^2 = 0,2207$	$K_t = 2,70 \times 10^{-6}$ N = 81374,9

K_t (ml/mg.min); q_t (mg/g); A: constante de Clark; r: coeficiente de transferência de massa (mg^{-1}); a, b: constantes de Yan; N (mg/L); R^2 : coeficiente de correlação.

Portanto, o efeito da taxa de aplicação superficial foi avaliado, para três ensaios com altura do leito igual a 20 cm. Os resultados obtidos podem ser visualizados de forma mais ampla na Tabela VI.5 e na Figura 5.12. Assim como nas comparações anteriores o melhor modelo ajustado aos dados experimentais foi o modelo de Yan, sendo tanto melhor o ajuste quanto mais baixa a taxa de aplicação superficial.

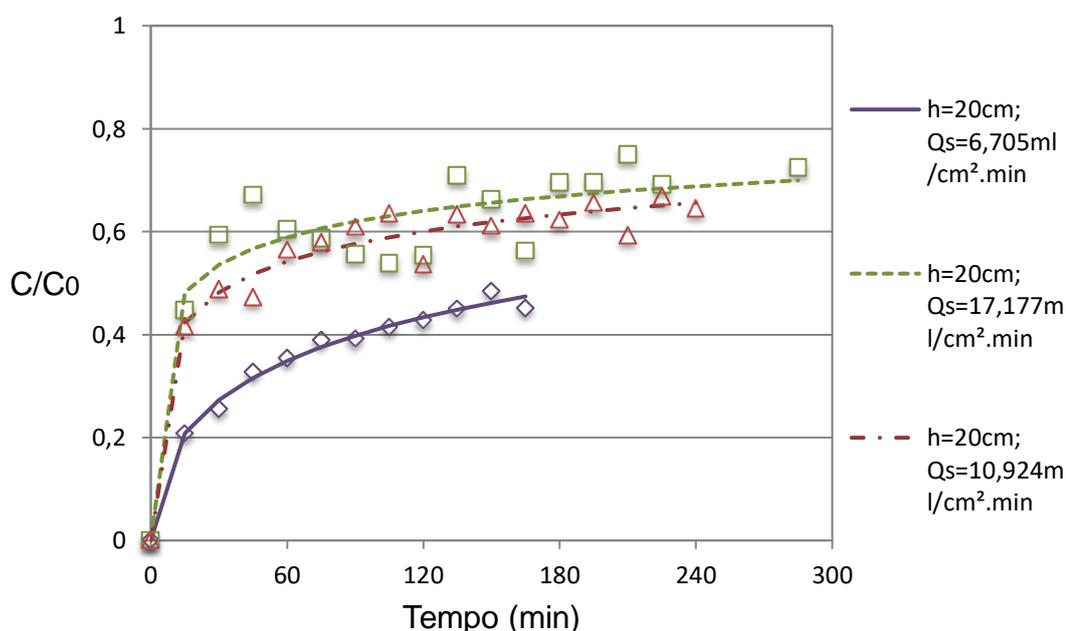
Observa-se que, quando a taxa de aplicação é maior, a coluna tende a um esgotamento mais rápido, o que era esperado. Verifica-se também uma maior estabilidade em taxas de aplicação superficial mais baixas.

Tabela VI.5 – Parâmetros dos modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart para os testes 1, 4 e 5, $Q_s=6,705\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (1), $17,177\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (4) e $10,924\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (5).

Modelos	$h = 20\text{cm}$ $Q_s = 6,705\text{ml/cm}^2.\text{min}$		$h = 20\text{cm}$ $Q_s = 17,177\text{ml/cm}^2.\text{min}$		$h = 20\text{cm}$ $Q_s = 10,924\text{ml/cm}^2.\text{min}$	
	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error
Thomas	$K_t = 7,63 \times 10^{-5}$ $q_t = 41588,5$ $R^2 = 0,6943$	$K_t = 1,68 \times 10^{-5}$ $q_t = 4443,7$	$K_t = 4,14 \times 10^{-5}$ $q_t = 1,08 \times 10^{-9}$ $R^2 = 0,5113$	$K_t = 4,79 \times 10^{-6}$ $q_t = 9889,2$	$K_t = 3,28 \times 10^{-5}$ $q_t = 5078,6$ $R^2 = 0,6598$	$K_t = 5,79 \times 10^{-6}$ $q_t = 6194,6$
Clark	$A = 1,3644$ $r = 0,0076$ $R^2 = 0,7124$	$A = 0,2262$ $r = 0,0016$	$A = 0,5901$ $r = 0,0056$ $R^2 = 0,4069$	$A = 0,1282$ $r = 0,0017$	$A = 0,6667$ $r = 0,0055$ $R^2 = 0,4670$	$A = 0,1266$ $r = 0,0015$
Yan	$a = 0,5140$ $b = 1795,4$ $R^2 = 0,9906$	$a = 0,0281$ $b = 104,6$	$a = 0,3113$ $b = 429,1$ $R^2 = 0,8727$	$a = 0,0776$ $b = 196,28$	$a = 0,3446$ $b = 534,1$ $R^2 = 0,9609$	$a = 0,0417$ $b = 81,07$
Adams-Bohart	$K_t = 4,55 \times 10^{-5}$ $N = 11455,3$ $R^2 = 0,6441$	$K_t = 1,13 \times 10^{-5}$ $N = 1783,0$	$K_t = 1,81 \times 10^{-5}$ $N = 37722,3$ $R^2 = 0,3409$	$K_t = 6,19 \times 10^{-6}$ $N = 8321,9$	$K_t = 1,94 \times 10^{-5}$ $N = 25009,1$ $R^2 = 0,3894$	$K_t = 6,29 \times 10^{-6}$ $N = 5231,5$

K_t (ml/mg.min); q_t (mg/g); A: constante de Clark; r: coeficiente de transferência de massa (mg^{-1}); a, b: constantes de Yan; N (mg/L); R^2 : coeficiente de correlação.

Figura 5.12 – Efeito da taxa de aplicação superficial $Q_s=6,705\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (1), $17,177\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (4) e $10,924\text{ml/cm}^2.\text{min}$ (5), Concentração de Alimentação de EDA= 150mgCOT/L , $h_L=20\text{cm}$, $F_L=0,20$ (1) e $F_L = 0,26$ (4 e 5).



Visando obter uma operação mais longa da coluna, foram realizados ensaios com a concentração inicial de EDA= 50mg/L , taxa de aplicação superficial baixa, igual a $Q_s=2,411\text{ml/cm}^2.\text{min}$, para os testes com 10cm, 5cm e 15cm.

O teste com $h_L=10\text{cm}$ obteve uma variação grande nos resultados a partir de 300 minutos e esse ensaio foi descartado. Os resultados provenientes desta análise se encontram na Tabela VII.5, além da Figura 5.13. O teste 13 (5cm) é duplicata do teste 10 (5cm) e o teste 12 (15cm) é duplicata do teste 11 (15cm), sendo assim, são apresentados os valores médios dos dois ensaios.

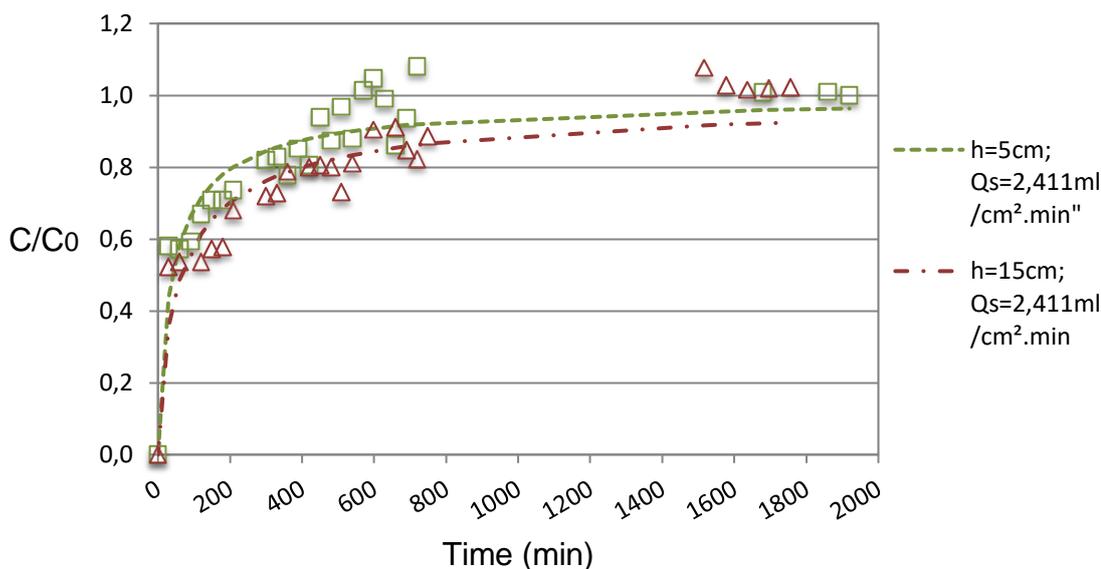
É possível observar pelos dados que, a concentração do adsorvato na saída da coluna em todos os ensaios subiu rapidamente a valores próximos de 0,4, indicando uma adsorção rápida, mas que continua por períodos longos antes da exaustão.

Tabela VII.5 – Parâmetros dos modelos de Thomas, Clark, Yan e Adams-Bohart para os testes 10 e 13, 11 e 12.

Modelos	h = 5cm Qs = 2,411ml/cm ² .min		h = 15cm Qs = 2,411ml/cm ² .min	
	Resultados	Standard Error	Resultados	Standard Error
Thomas	$K_t = 1,73 \times 10^{-4}$ $q_t = 7213,9$ $R^2 = 0,7802$	$K_t = 3,13 \times 10^{-5}$ $q_t = 2707,7$	$K_t = 1,11 \times 10^{-4}$ $q_t = 4052,4$ $R^2 = 0,8175$	$K_t = 1,74 \times 10^{-5}$ $q_t = 1149,8$
Clark	$A = 0,656$ $r = 0,006$ $R^2 = 0,7883$	$A = 0,1237$ $r = 0,00108$	$A = 0,6735$ $r = 0,0038$ $R^2 = 0,8247$	$A = 0,1091$ $r = 5,80 \times 10^{-4}$
Yan	$a = 0,8487$ $b = 129,94$ $R^2 = 0,8863$	$a = 0,11494$ $b = 28,60$	$a = 0,7611$ $b = 208,0$ $R^2 = 0,8813$	$a = 0,1003$ $b = 43,61$
Adams-Bohart	$K_t = 6,57 \times 10^{-6}$ $N = 25119,0$ $R^2 = 0,2889$	$K_t = 1,91 \times 10^{-6}$ $N = 4893,7$	$K_t = 9,54 \times 10^{-6}$ $N = 8584,0$ $R^2 = 0,5601$	$K_t = 1,67 \times 10^{-6}$ $N = 872,3$

K_t (ml/mg.min); q_t (mg/g); A: constante de Clark; r: coeficiente de transferência de massa (mg^{-1}); a, b: constantes de Yan; N (mg/L); R^2 : coeficiente de correlação.

Figura 5.13 – Efeito da altura do leito para $Q_s=2,411\text{ml/cm}^2\cdot\text{min}$, concentração de alimentação de EDA = 50mgCOT/L e $F_L=0.23$.



Para a altura de leito de 10cm, observou-se uma discrepância de tendência em relação ao conjunto dos dados e acredita-se que isso se deve a erro experimental, e, portanto, esse ensaio foi desconsiderado, uma vez que não havia tempo útil para sua repetição, devido aos problemas da pandemia do Covid 19. Mas verificou-se que maiores alturas e vazões entre $8,9\text{ml/min}$ e $14,5\text{ml/min}$ favorecem o sistema e possibilitam operar com tempos mais longos.

Os parâmetros de operação da coluna, obtiveram elevados valores de porosidade de leito, todos acima de 60%, o que é esperado para a bucha vegetal devido à sua estrutura fibrosa.

O teste 8 de leito de 5cm de altura se mostrou mais discrepante na análise do volume do leito preenchido, uma vez que a altura preenchida do leito é muito baixa e sua vazão muito alta ($22,8\text{ml/min}$), o que não ocorre com os testes 10 e 13 que, apesar de serem na mesma altura do leito (5cm), a vazão foi muito mais baixa $3,2\text{ml/min}$.

Os pontos de ruptura e exaustão determinados levaram em consideração o primeiro ponto que inicia o equilíbrio e/ou o ponto mais visível de um possível equilíbrio, uma média de C/C_0 igual a 0,4 para a ruptura e 0,7 para a exaustão, dado que, em alguns ensaios, os pontos iniciais já aderem à subida acentuada dos valores.

Pela Tabela VIII.5 é possível observar que o teste com altura igual a 20cm (4) foi o que apresentou maior eficiência no processo (equação 3.42, apresentada a seguir) 57,6%, seguido pelos ensaios com 5cm (8), 10cm (6) e 15cm (7) de altura com 42,5%, 40,2% e 39,9%, respectivamente. A eficiência do processo é associada ao tempo de utilização da coluna.

$$\eta(\%) = \frac{t_u}{t_t} \times 100 \quad (3.42)$$

Tabela VIII.5 – Parâmetros resultantes da adsorção de eteramina em coluna de leito fixo com 13mm de diâmetro e 25cm de altura. Variação da concentração de amina, pH e temperatura.

Testes	h_L (cm)	η (%)	t_m (min)	h_{ZTM} (cm)	V_p (ml)	U (cm ⁻¹)
1	20	30,0	105	23,9	26,5	1,20
2	15	15,7	120	24,8	19,9	1,65
3	15	25,2	210	43,8	19,9	2,92
4	20	57,6	135	20,5	26,5	1,03
5	20	17,6	120	40,7	26,5	2,04
6	10	40,2	45	15,2	13,3	1,52
7	15	39,9	180	21,4	19,9	1,43
8	5	42,5	225	7,6	6,6	1,52
9	10	11,9	315	37,0	13,3	3,70
10	5	10,3	270	13,3	6,6	2,66
11	15	16,8	315	36,1	19,9	2,40
12	15	28,4	330	78,9	19,9	5,26
13	5	24,3	210	18,2	6,6	3,63

q_r : capacidade adsorptiva até a ruptura; q_s : capacidade adsorptiva total; η : eficiência do processo; t_m : tempo de movimento da ZTM; h_{ZTM} : altura da ZTM; V_p : volume dos poros; U : profundidade do leito do adsorvente pelo tempo; ZTM: zona de transferência de massa.

Os parâmetros de operação, que representam o desempenho das curvas de rupturas e dinâmica do sistema da adsorção de eteramina pela *Iuffa cylindrica* em leito fixo, estão evidenciados na Tabela IX.5.

Tabela IX.5 – Valores dos testes de adsorção de eteramina em coluna de leito fixo.

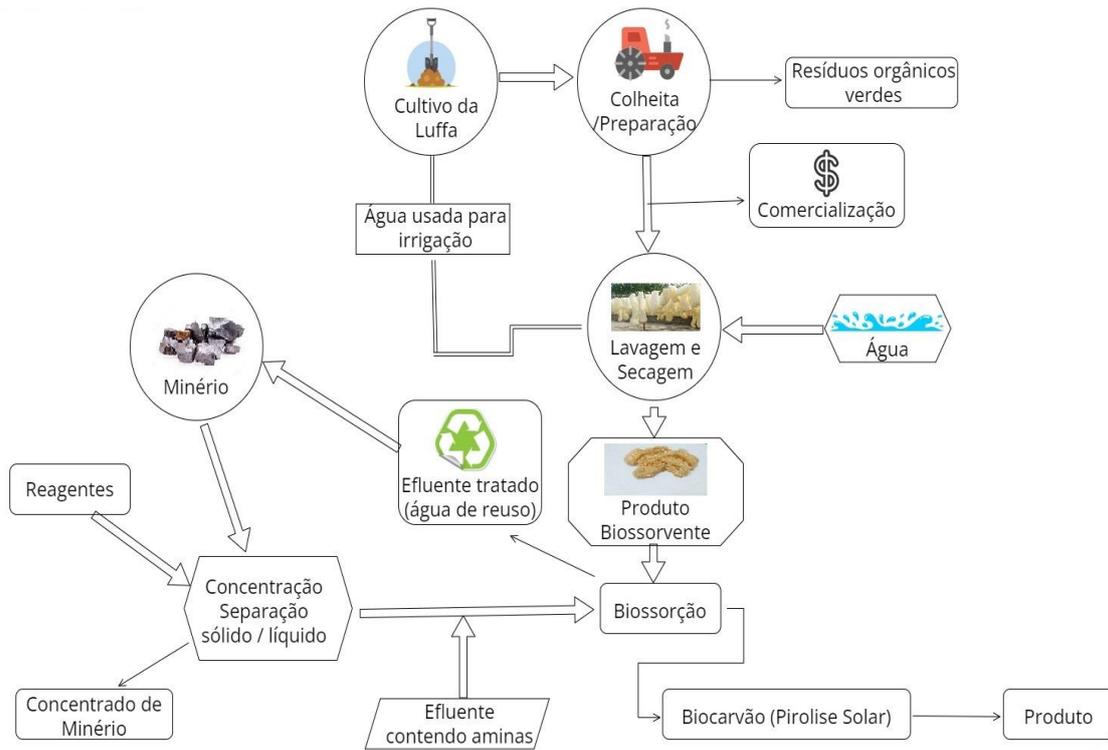
h_L (cm)	m_{ads} (g)	Q (ml/min)	q_e (mg/g)	Q_s (ml/ cm ² .min)	% R_e	% R_r	$q_{e,r}$ (mg/g)	$q_{e,e}$ (mg/g)
20	4,0021	8,9	16,8	6,705	55	74	22,7	16,8
15	3,0031	8,9	18,6	6,705	48	68	26,5	18,6
15	3,5005	22,8	4,5	17,177	20	40	13,1	6,5
20	5,2120	22,8	6,8	17,177	31	44	9,8	6,8
20	5,2065	14,5	8,4	10,924	37	58	13,5	8,5
10	2,3002	22,8	19,1	17,177	32	52	28,7	17,9
15	2,9998	8,9	12,9	6,705	28	39	15,9	11,7
5	1,1505	22,8	27,9	17,177	26	39	41,6	27,9
10	2,3007	3,2	4,1	2,411	22	58	9,8	3,8
5	1,1509	3,2	10,7	2,411	32	63	20,5	10,5
15	3,5009	3,2	3,4	2,411	32	62	6,6	3,4
15	3,5005	3,2	1,1	2,411	10	34	3,6	1,1
5	1,1508	3,2	4,4	2,411	13	26	8,5	4,4

h_L : altura do leito; m_{ads} : massa do adsorvente na coluna; Q: vazão volumétrica da solução sintética de eteramina; q_e : capacidade adsorptiva da coluna no equilíbrio; Q_s : taxa de aplicação superficial; % R_e : remoção no ponto de exaustão; % R_r : remoção no ponto de ruptura; $q_{e,r}$: capacidade adsorptiva na ruptura; $q_{e,e}$: capacidade adsorptiva na exaustão.

5.4 Colunas de Adsorção em Tratamento de Efluentes

A Figura 5.14 propõe um esquema para o processo de tratamento de efluentes, associado com a bucha vegetal. Nesse contexto, o material bioadsorvente pode ser produzido por cooperativas e/ou agricultores especializados e fornecerem um produto já adequado para ser utilizado em colunas de adsorção. Após o uso, o bioadsorvente usado é enviado para o fornecedor que o utiliza na produção de um biocarvão, preferencialmente usando pirólisadores solares, conforme proposto por Souza (2022). Dessa forma, eleva-se a qualidade da água no processo industrial e contribuição para a bioeconomia, promovendo uma circularidade nos processos envolvidos.

Figura 5.14 – Esquema do processo de tratamento de efluente contendo amina utilizando a Luffa cylindrica como meio bioissorvente em coluna de leito fixo.



6 CONCLUSÕES

No processo de lavagem da bucha vegetal *Luffa Cylindrica* o melhor resultado foi obtido na condição adotada para três estágios com 60 minutos cada, contendo 1 litro de água de torneira para 4g de buchas cortadas a 3cm de altura. Sendo que ao final de cada estágio foi realizada a drenagem e a troca da água, aumentando assim a retirada dos extrativos. A quantidade de orgânicos solúveis presentes nas fibras reduziu consideravelmente já entre os dois primeiros estágios, foram apresentadas DQO's de 217mg/L e 42mg/L. A densidade aparente das fibras da bucha utilizada é igual a 0,8g/cm, similar aos valores descritos na literatura.

O sistema de adsorção em batelada utilizando o agitador tipo shaker apresentou mais desempenho e facilidade experimental quando comparado com o sistema de rolos e o sistema de jarros, e uma velocidade de agitação igual a 150rpm foi determinada como adequada. A cinética de adsorção é satisfatória, com o tempo de equilíbrio de 40 minutos, representada com favorável ajuste pelo modelo cinético de pseudo segunda ordem, com coeficiente de correlação igual a 0,9853 para concentração inicial de amina de 50mg/L e 0,9820 para concentração inicial de amina de 200mg/L, além da constante cinética igual a 0,0825mg/g.h e 0,0131mg/g.h para 50mg/L e 200mg/L, respectivamente.

Os modelos de isotermas de Freundlich, Redlich-Peterson e Sips representaram adequadamente a adsorção de eteraminas na *luffa cylindrica*, resultado similar ao observado na literatura para adsorventes fibrosos. Através do modelo de Freundlich determinou-se um valor de K igual a 1,4278(mg/g).(L/mg).1/n, e n igual a 1,5115 com coeficiente de correlação igual a 0,9830. Para os modelos de Redlich-Peterson e Sips os coeficientes de correlação foram iguais a 0,9825 e 0,9824, respectivamente, a uma temperatura de 25,5°C ($\pm 1^\circ\text{C}$) e sem ajuste de pH.

Os ensaios realizados para a coluna de leito fixo mostraram que maiores alturas de leitos (15cm e 20cm) e vazões médias de 8,9ml/min e 14,5ml/min conferiram maior estabilidade operacional, menor dispersão de resultados, o que refletiu em um melhor ajuste dos modelos. Uma vazão muito baixa igual a de 3,2ml/min utilizada nesta pesquisa, independentemente da altura do leito, apresenta baixa taxa de aplicação

efetiva, mesmo tendo maior tempo de residência. Sendo assim os testes 1, 2 e 5 (altura do leito iguais a 20cm, 15cm e 20cm, respectivamente) foram os que apresentaram melhores resultados, operando com vazões iguais a 8,9ml/min para os ensaios 1 e 2 e, 14,5ml/min para o ensaio 5. Os valores das taxas de aplicação efetiva da fase líquida foram iguais a 10,8ml/cm².min, 10,1ml/cm².min e 15,8ml/cm².min respectivamente. As capacidades adsorptivas foram de 16,8mgCOT/g para o teste 1, 18,6mgCOT/g para o teste 2 e 8,4mgCOT/g para o teste 5, que refletiram em uma % de remoção de eteramina na ruptura de 74%, 68% e 58%, para os testes 1, 2 e 5, respectivamente.

O modelo de Yan se ajustou melhor aos dados experimentais, com coeficientes de correlação iguais a 0,9906 para o teste 1, 0,9549 para o teste 2 (valor este sem considerar a duplicata 7) e 0,9609 para o teste 5, sugerindo que a adsorção em coluna se faz favorável em tais condições propostas.

Os resultados obtidos indicam que a *luffa cylindrica* pode ser usada em leito fixo, com bom desempenho na redução do conteúdo de matéria orgânica, nesse trabalho, constituída pela presença de EDA, em concentrações variando de 50 a 200mg/L.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Através de estudos sobre o uso da bucha vegetal *Luffa Cylindrica* como meio adsorvente e seu possível uso também para mantas em leitos de rios, é possível comprovar sua eficácia no sistema de adsorção de eteramina e remoção de outros produtos como encontrados na literatura. Propõe-se para a continuidade do estudo desenvolvido:

- Ampliar o estudo para colunas de maior escala;
- Aplicar em sistema natural (construção de mantas) e em colunas de leito fixo em escala industrial.
- Avaliar o biossorvente na remoção de metais usuais presentes nos efluentes líquidos, tais como ferro, manganês e alumínio;

REFERÊNCIAS

- ABBAD, M. A. B. **Trichoderma no desenvolvimento inicial de luffa cylindrica m. roem. (curcubitaceae)**. 2020. Universidade Federal de Santa Maria, [S. l.], 2020.
- ADEWUYI, A. E PEREIRA, F. V. Underutilized Luffa cylindrica sponge: A local bio-adsorbent for the removal of Pb(II) pollutant from water system. **Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences**, [S. l.], v. 6, p. 118–126, 2017. ISSN: 23148535. DOI: 10.1016/j.bjbas.2017.02.001.
- AKGÜL, M. ... et al. Some chemical properties of luffa and its suitability for medium density fiberboard (MDF) production. **BioResources**, [S. l.], v. 8, n. 2, p. 1709–1717, 2013. ISSN: 19302126. DOI: 10.15376/biores.8.2.1709-1717.
- AKSU, Z. E GONEN, F. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: Prediction of breakthrough curves. **Process Biochemistry**, [S. l.], v. 39, p. 599–613, 2004. ISSN: 13595113. DOI: 10.1016/S0032-9592(03)00132-8.
- ALBADARIN, A. B., Et al. Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 179, p. 193–202, 2012. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2011.10.080.
- ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. l.], v. 280, p. 322–333, 2004. ISSN: 00219797. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.08.078.
- ALLEONI, L. R. F.; CAMARGO, O.A.; CASAGRANDE, J. C. Isotermas de langmuir e de freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. **Scientia Agricola**, [S. l.], v. 55, n. 3, p. 379–387, 1998. ISSN: 0103-9016. DOI: 10.1590/s0103-90161998000300005.
- ALMEIDA, G. S. **Análise comparativa do processo produtivo da bucha vegetal: estudo de caso em uma pequena propriedade em Pirenópolis - GO**. 2016. Universidade de Brasília, [S. l.], 2016. ISBN: 9780080453705.
- AMN. Anuário mineral brasileiro: principais substâncias metálicas. **Agência Nacional de Mineração**, [S. l.], p. 30, 2020. ISBN: 9780415475976.
- ANA. Conjuntura dos recursos hídricos no Brasil. **Agência Nacional de Águas (ANA)**, Brasília, p. 100, 2019 a. ISSN: 1135-1225.
- ANA. **Manual dos Usos Consuntivos de Água do Brasil**. [s.l: s.n.]. ISBN: 9788582100578.
- ANDRADE, L. H. ... et al. Nanofiltração para tratamento de águas residuárias de mineração do ouro. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA 2014, Florianópolis. **Anais [...]**. Florianópolis p. 8.
- ANDRADE, M. C. ... et al. A mineração e o uso da água na lavra e no beneficiamento de minério. *In*: CETEM (org.). **A Gestão dos Recursos Hídricos e a Mineração**. Rio de Janeiro. p. 89–122. ISSN: 0103-1783. DOI: 10.5007/fragmentos.v28i0.8118.
- ANTUNES, A. ... et al. Avaliação da Potencialidade de adsorção da bucha vegetal (Luffa cylindrica) para remoção de corante de meios aquosos. **Tecno-lógica**, [S. l.], v. 20, n. 2, p. 72–79, 2016.

ARAUJO, D. M. .. et al. Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. **International Biodeterioration & Biodegradation**, [S. l.], v. 64, n. 2, p. 151–155, 2010. ISSN: 0964-8305. DOI: 10.1016/j.ibiod.2010.01.004.

ARAUJO, D. M. .. et al. Carta Patente da República Federativa do Brasil. **Instituto Nacional da Propriedade Industrial**, Belo Horizonte, p. 260, 2016.

BANERJEE, M.; BASU, R. K.E DAS, S. K. Cu(II) removal using green adsorbents: kinetic modeling and plant scale-up design. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], p. 15, 2018. ISSN: 16147499. DOI: 10.1007/s11356-018-1930-5.

BASTOS, P. C. **Caracterização do biossorvente Luffa Cylindrica in natura e funcionalizado e seu uso na remoção de eteraminas de soluções aquosas**. 2018. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2018.

BATISTELI, G. M. B. E PERES, A. E. C. Residual amine in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, [S. l.], v. 21, p. 873–876, 2008. ISSN: 08926875. DOI: 10.1016/j.mineng.2008.04.002.

BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2007.

BICHUETI, R. S. .. et al. O uso da água na mineração: uma análise da produção científica internacional. **Revista de Gestão Ambiental e Sustentabilidade**, [S. l.], v. 3, n. 2, p. 58–73, 2014. ISSN: 23169834. DOI: 10.5585/geas.v3i2.129.

BLIND, A. D. **Diversidade genética em acessos de luffa cylindrica baseado em análise molecular e caracteres morfo-agronômicos**. 2016. Universidade Federal do Amazonas, [S. l.], 2016.

BNDS. **Desafios da mineração: desenvolvimento e inovação para redução dos impactos ambientais e sociais**. Banco Nacional do Desenvolvimento 2017.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006. Universidade Estadual de Campinas, [S. l.], 2006.

BRASIL MINERAL. **Mineradoras devem investir em água de reuso**. **Brasil Mineral** 2018.

BROD, E. R. **Circuito alternativo para flotação de minério de ferro**. 2012. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2012.

BROOKS, S. The toxicity of selected amines and secondary products to aquatic organisms: A review. **Norwegian Institute for Water Research**, [S. l.], p. 25, 2008. ISBN: 9788257754334.

BRUM, S. S. .. et al. Preparação e caracterização de carvão ativado produzido a partir de resíduos do beneficiamento do café. **Química Nova**, [S. l.], v. 31, n. 5, p. 1048–1052, 2008. ISSN: 16787064. DOI: 10.1590/S0100-40422008000500019.

CALGAROTO, S. **Propriedades interfaciais de nanobolhas e estudos na flotação de quartzo e precipitados coloidais de amina**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2014.

CARDOSO, N. F. **Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente**. 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [S. l.], 2010.

CARDOZO, F. A.; PIMENTA, M.M.; ZINGANO, A. C. Métodos construtivos de barragens de rejeitos de mineração – uma revisão. **Holos**, [S. l.], v. 8, n. 32, p. 77–85, 2016. ISSN: 1807-1600. DOI: 10.15628/holos.2016.5367.

CASA CIVIL. Lei 9.433, 8 de janeiro de 1997Brasil, 1997. p. 1–13.

CAVALLIERI, H. C. F. **Estudo da biodegradação de éter-aminas utilizadas na flotação do minério de ferro**. 2011. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2011.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios**. 3. ed., São Paulo: Signus, 2006. ISBN: 9788579750472.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil**. 2. ed., São Paulo: Signus, 2009. ISBN: 9788587803245.

CHAVES, A. P. .. et al. Flotação. In: LUZ, A. (org.). **Tratamento de Minerios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 465–513.

CHIAVOLA, A.; D'AMATO, E. E BACIOCCHI, R. Ion exchange treatment of groundwater contaminated by arsenic in the presence of sulphate. Breakthrough experiments and modeling. **Water, Air, and Soil Pollution**, [S. l.], v. 223, p. 2373–2386, 2012. ISSN: 00496979. ISBN: 1127001110312. DOI: 10.1007/s11270-011-1031-2.

CLARK, J. **Basic Properties of AminesChemistry**. [s.l: s.n.].

COELHO, G. F., Et al. Uso de técnicas de adsorção utilizando resíduos agroindustriais na remoção de contaminantes em águas. **Journal of Agronomic Sciences**, [S. l.], v. 3, n. especial, p. 291–317, 2014.

COLLING, A. V., SCHUELER, T. A.; RIZZO, A. C. L. Remoção de aminas das bacias de rejeito de minério de ferro. In: XXVII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA 2017, Belém. **Anais [...]**. Belém p. 8.

COLLING, A. V. E RIZZO, A. C. L. **Biodegradação de Aminas: Recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2017. ISBN: 8572272348.

CONAMA. Resolução n 357, 18 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. **Diário Oficial**, 2005. Seção 053, p. 58–63. ISSN: 0047-2425.

CONAMA. RESOLUÇÃO N° 430. Dispõe sobre o Programa Nacional de Controle da Poluição do Ar – PRONAR. Brasil, 2011. p. 89.

COPAM/CERH-MG. Deliberação Normcativa Conjunta n°01, 05 de maio de 20082008. p. 31. ISBN: 2013206534.

COSTA, C. S. D. **Biadsorção multicompostas de cromo (III), níquel (II) e zinco (II) utilizando resíduo da extração de alginato da alga Sargassum filipendula como biadsorvente**. 2019. Universidade Estadual de Campinas, [S. l.], 2019.

COSTA, D. C. W. **Estudo da luffa cylindrica em assento e encosto**. 2018. Universidade Federal do Paraná, [S. l.], 2018.

D'ALMEIDA, A. L. F. S.; CALADO, V.; BARRETO, D. W. Acetilação da fibra de bucha (*Luffa cylindrica*). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [S. l.], v. 15, n. 1, p. 59–62, 2005.

DEMIR, H. .. et al. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 153, p. 389–394, 2008. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.08.070.

FEBRIANTO, J. .. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: a summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 162, p. 616–645, 2009. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.042.

FERNANDES, H. D. .. et al. Reciclagem de éter-aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, por meio da adsorção. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 251–260, 2019. ISSN: 1809-4457. DOI: 10.1590/s1413-41522019169748.

FERRANTE, F. **Estudo de viabilidade para recuperação de minério de ferro em rejeitos contidos em barragens**. 2014. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2014.

FERREIRA, I. C. P. V. .. et al. Caracterização morfológica de frutos de 17 acessos de bucha vegetal cultivados no Norte de Minas Gerais. **Horticultura Brasileira**, [S. l.], v. 28, n. 2, p. 2192–2198, 2010.

FOO, K. Y. E HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 156, p. 2–10, 2010. ISSN: 13858947. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013.

FRANCO, K. B. **Estudo da adsorção de eteraminas de soluções aquosas pela bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) em sistema batelada**. 2019. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2019.

FURTADO, R. M. **Estudo acerca dos reagentes na flotação catiônica reversa de minério de ferro : recirculação de amina e degradação do amido**. 2017. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, [S. l.], 2017.

GALVÃO, D. F. E GOMES, E. R. S. Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios: Revisão Bibliográfica. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, [S. l.], v. 70, n. 6, p. 349–360, 2015. ISSN: 0100-3674. DOI: 10.14295/2238-6416.v70i6.487.

GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. Universidade Estadual de Campinas, [S. l.], 2003.

GEANKOPLIS, C. J. **Transport Processes and Unit Operations**. 3. ed., [s.l.] : PTR Prentice Hall, 1993. (Chemical Engineering). (Chemical Engineering). ISBN: 9780139304392.

GEANKOPLIS, C. J. **PROCESOS DE TRANSPORTE Y OPERACIONES UNITARIAS**. [s.l.] : CONTINENTAL, 1998. (Grupo Patria Cultural). (Grupo Patria Cultural). ISBN: 9789682613166.

GOMES, A. R. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de eteraminas provenientes de barragens de rejeitos de mineradoras de ferro utilizando a microextração líquido-líquido dispersiva associada à cromatografia gasosa**. 2016. Universidade Federal de São João Del-Rei, [S. l.], 2016. ISSN: 1098-6596. ISBN:

9788578110796. DOI: 10.1017/CBO9781107415324.004.

HO, Y. S. E MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption processes. **PROCESS BIOCHEMISTRY**, [S. l.], v. 34, p. 451–465, 1999. ISSN: 1520586X. DOI: 10.1021/acs.oprd.7b00090.

IBRAM. **Gestão e Manejo de Rejeitos da Mineração**. 1. ed., Brasília: IBRAM, 2016. ISBN: 9788561993108.

IUPAC. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985. ISSN: 01252208.

JOÃO, J. J. et al. Processo de eletrocoagulação-flotação: investigação dos parâmetros operacionais para o tratamento de águas residuais da indústria de pescados. **Química Nova**, [S. l.], v. 41, n. 2, p. 163–168, 2018. ISSN: 01004042. DOI: 10.21577/0100-4042.20170166.

JUNIOR, A. O. E PAWLOWSKY, U. Avaliação de tecnologias avançadas para o reúso de água em indústria metal-mecânica. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 12, n. 3, p. 305–316, 2007. ISSN: 14134152. DOI: 10.1590/s1413-41522007000300010.

KESRAOUI, A. .. et al. Biosorption of alpacide blue from aqueous solution by lignocellulosic biomass: *Luffa cylindrica* fibers. **Environmental Science and Pollution Research**, [S. l.], v. 23, p. 15832–15840, 2016. ISSN: 16147499. DOI: 10.1007/s11356-015-5262-4.

KUMARA, N. T. R. N., Et al. Equilibrium isotherm studies of adsorption of pigments extracted from Kuduk-kuduk (*Melastoma malabathricum* L.) pulp onto TiO₂ nanoparticles. **Journal of Chemistry**, [S. l.], v. 2014, p. 6, 2014. ISSN: 20909063. DOI: 10.1155/2014/468975.

LEAL, P. V. B. **Estudo da adsorção de eteramina em adsorventes naturais e sintéticos**. 2010. Universidade Federal de Lavras, [S. l.], 2010.

LEAL, P. V. B. .. et al. Adsorção de eteramina em caulinita natural e tratada com H₂O₂: proposição de alternativas para o tratamento de efluentes de mineração. **Revista Materia**, [S. l.], v. 24, n. 1, 2019. ISSN: 15177076. ISBN: 1517707620190. DOI: 10.1590/S1517-707620190001.0612.

LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. 2. ed., New York: Springer US, 1982. ISBN: 9781461579755.

LIMA, R.M.F. E QUIRINO, L. Efeito da adsorção de amina no potencial zeta da hematita e do quartzo. **Rem: Revista Escola de Minas**, [S. l.], v. 56, n. 1, p. 45–49, 2003. DOI: 10.1590/s0370-44672003000100009.

LINDINO, C. A. .. et al. Adsorption of cadmium in vegetable sponge (*Luffa cylindrica*). **Revista Ambiente e Agua**, [S. l.], v. 9, n. 2, p. 212–223, 2014. ISSN: 1980993X. DOI: 10.4136/1980-993X.

LUZ, A. B. .. et al. **Tratamento de minérios**. 5. ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. ISBN: 9788572272049.

MAGRIOTIS, Z. M., Et al. Adsorption of etheramine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 184, p. 465–471, 2010. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.057.

MARGUTI, A.L.; FILHO, S.S.F.; PIVELI, R. P. Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 13, n. 4, p. 395–404, 2008. ISSN: 14134152. DOI: 10.1590/s1413-41522008000400008.

MAZALI, I. O. E ALVES, O. L. Morphosynthesis: high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge (*Luffa cylindrical*). **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, [S. l.], v. 77, n. 1, p. 25–31, 2005. ISSN: 00013765. DOI: 10.1590/S0001-37652005000100003.

MEMLAK, D. M. **Aplicação de coluna de leito fixo na adsorção e dessorção mono e multicomponente de metais tóxicos presentes em água utilizando adsorvente alternativo**. 2019. Universidade do Estado de Santa Catarina, [S. l.], 2019.

MENDES, M. V. A. .. et al. Flotação de silicatos. **Holos**, [S. l.], v. 3, n. 34, p. 46–56, 2018. ISSN: 1807-1600. DOI: 10.15628/holos.2018.7440.

MESQUITA, P. L. **Uso de carvão de ossos bovinos na remoção de contaminantes orgânicos deconcentrados de eletrodialise e sua contribuição ao reuso de água na indústria de petróleo**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2016.

MONTE, M. B. M. E PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. *In*: LUZ, A. B. .. et al. (org.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 399–461.

MUNIZ, D. H. F. E FILHO, E. C. O. Metais pesados provenientes de rejeitos de mineração e seus efeitos sobre a saúde e o meio ambiente. **Universitas: Ciências da Saúde**, [S. l.], v. 4, n. 1/2, p. 83–100, 2006. ISSN: 1678-5398. DOI: 10.5102/ucs.v4i1.24.

MUTHAMILSELVI, P., Et al. Continuous fixed-bed studies for adsorptive remediation of phenol by garlic peel powder. **International Journal of Industrial Chemistry**, [S. l.], v. 9, p. 379–390, 2018. ISSN: 22285547. ISBN: 4009001801. DOI: 10.1007/s40090-018-0166-z.

NASCIMENTO, D. R. **Flotação aniônica de minério de ferro**. 2010. Universidade Federal de Ouro Preto, [S. l.], 2010.

NASCIMENTO, R. F. .. et al. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 1. ed., Fortaleza. ISBN: 978-85-7485-186-0. DOI: 10.13140/RG.2.1.4340.1041.

NEDER, E. E E FILHO, L. S. L. O uso de amins graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. **Holos**, [S. l.], v. 1, p. 53–75, 2006. DOI: 10.15628/holos.2006.88.

NETO, H. A., Et al. Adsorção em coluna de leito fixo aplicada para a pré-concentração de cádmio em amostras de água. **Scientia Plena**, [S. l.], v. 14, n. 6, p. 1–10, 2018. ISSN: 1808-2793. DOI: 10.14808/sci.plena.2018.064208.

NETO, J. A. S. **Avaliação e desenvolvimento de um método para extração seletiva de cromo utilizando a *Luffa cylindrica* como bioadsorvente**. 2016. Universidade Federal de Goiás, [S. l.], 2016. ISBN: 9788521213055. DOI: 10.5151/cidi2017-060.

NEVES, C. V. et al. Otimização da eficiência de uma coluna de leito fixo para adsorção do corante reativo azul 5G pela escama de peixe. *In*: CONGRESSO SUL-AMERICANO DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SUSTENTABILIDADE 2019, Foz do Iguaçu. **Anais [...]**. Foz do Iguaçu p. 1–5.

NIGRI, E. M. **Caracterização e estudo do mecanismo de sorção de fluoretos em carvão de osso**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2016.

NIGRI, E. M. ... et al. Chemical regeneration of bone char associated with a continuous system for defluoridation of water. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 1631–1643, 2019. ISSN: 01046632. ISBN: 0000000167642. DOI: 10.1590/0104-6632.20190364s20180258.

NIGUSSIE, W.; ZEWGE, F. E CHANDRAVANSI, B. S. Removal of excess fluoride from water using waste residue from alum manufacturing process. **Journal of Hazardous Materials**, [S. l.], v. 147, p. 954–963, 2007. ISSN: 03043894. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.126.

OGBONNA, J. C. ... et al. Loofa (*Luffa cylindrica*) sponge as a carrier for microbial cell immobilization. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, [S. l.], v. 78, n. 6, p. 437–442, 1994. ISSN: 0922338X. DOI: 10.1016/S0922-338X(98)80086-X.

OLIVEIRA, A. P. A. E LUZ, A. B. **Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração**. Rio de Janeiro. v. 24 ISBN: 8572271392.

OLIVEIRA, E. A. **Estudo do potencial de utilização da biomassa de *Luffa cylindrica* na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes textéis**. 2007. Universidade Estadual de Maringá, [S. l.], 2007.

OLIVEIRA, L. R. **Remoção de alumínio em sistema contínuo por adsorção em coluna de leito fixo com carvão ativado**. 2014. Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2014.

OLIVEIRA, M. F. M. **Poliacrilamidas na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2016. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2016.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Glossário da ONU Brasil de termos sobre água e saneamento**. NAÇÕES UNIDAS BRASIL 2020.

PONKA, P.; TENENBEIN, M. E EATON, J. W. Iron. *In*: NORDBERG, G.F.; FOWLER, B. A.; NORDBERG, M. (org.). **Handbook on the Toxicology of Metals**. [s.l: s.n.]. p. 879–902. ISBN: 9780123973399. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00041-X.

POSTE, A. E.; GRUNG, M., WRIGHT, R. F. Amines and amine-related compounds in surface waters: A review of sources, concentrations and aquatic toxicity. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 481, p. 274–279, 2014. ISSN: 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.066.

POULOPOULOS, S. G. E INGLEZAKIS, V. J. **Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications**. [s.l.] : Elsevier Science, 2006. ISBN: 9780080463667.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Washington: Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos, Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, 1979. (Coleção de monografias científicas (Secretaria-geral da Organização dos Estados Americanos).: Série de química). (Coleção de monografias científicas (Secretaria-geral da Organização dos Estados Americanos).: Série de química).

RASO, E. F. **Estudo de desempenho de codepressores na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2014. Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear CDTN/CNEN, [S. l.], 2014.

REDLICH, O. E PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, [S. l.], v. 63, p. 1024–1026, 1958. ISSN: 00223654. DOI: 10.1021/j150576a611.

RODRIGUES, D. F.; VIEIRA, F.C.; RODRIGUES, M. E. F. Metahemoglobinemia : etipatogenia e quadro clínico. **Revista de Pediatria SOPERJ**, Rio de Janeiro, v. 12, n. 1, p. 8–11, 2011.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. Ilustrada ed., [s.l.] : Wiley, 1984. (Wiley-Interscience publication). (Wiley-Interscience publication). ISBN: 9780471866060.

RUTHVEN, D. M. Adsorption Kinetics: Theory, Applications and Recent Progress. **Adsorption - Progress in Fundamental and Application Research**, [S. l.], p. 27, 2007. ISBN: 9789812770264. DOI: 10.1142/9789812770264_0001.

SAMPAIO, J. A. .. et al. Água no Processamento Mineral. *In*: CETEM (org.). **Tratamento de Minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro. p. 41.

SÁNCHEZ, L. E. **Avaliação de impacto ambiental. Conceito e métodos**. 2. ed., São Paulo: Oficina de Textos, 2015. ISBN: 9788579751134.

SANTANA, R. C. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. 2007. Universidade Federal de Uberlândia, [S. l.], 2007.

SARAIVA, E. T. S. **Identificação de uma planta piloto de flotação em Coluna**. 1999. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 1999.

SHINZATO, M. C. .. et al. Remoção de Pb²⁺ e Cr³⁺ em solução por zeólitas naturais associadas a rochas eruptivas da formação serra geral, bacia sedimentar do Paraná. **Química Nova**, [S. l.], v. 32, n. 8, p. 1989–1994, 2009. ISSN: 0100-4042. DOI: 10.1590/S0100-40422009000800002.

SILVA, I. P. **Avaliação das condições operacionais razão altura/diâmetro e taxa de aplicação superficial na adsorção em sistema modelo carvão de osso/fenol e efluente real de refinaria**. 2019. Universidade Federal de São João Del-Rei, [S. l.], 2019.

SILVA, K. M. .. et al. Qualidade sanitária e fisiológica da hortaliça não-convencional Luffa acutangula. **Horticultura Brasileira**, [S. l.], v. 30, n. 2, p. 8085–8090, 2012.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 16, n. 5, p. 490–495, 1948. ISSN: 00219606. DOI: 10.1063/1.1746922.

SIQUEIRA, R. G. .. et al. Crescimento , produção e acúmulo de nutrientes em Luffa cylindrica M. Roem. **Revista Ceres**, [S. l.], v. 56, n. 5, p. 685–696, 2009.

SOLOMONS, T. W. G. E FRYHLE, C. B. **Química Orgânica**. 7. ed., Rio de Janeiro: LTC, 2001. ISBN: 9788521612834.

SOUSA, L. J. **Remoção de chumbo de efluente sintético e tratamento do resíduo sólido perigoso gerado utilizando a estabilização por solidificação**. 2009. Universidade Federal de Campina Grande, [S. l.], 2009. ISBN: 8571393540.

SOUZA JUNIOR; MOREIRA, E.B.; HEINECK, K. S. Barragens de contenção de rejeitos de mineração no Brasil. **Holos**, [S. l.], v. 5, n. 34, p. 1–39, 2018. ISSN: 1807-1600. DOI: 10.15628/holos.2018.7423.

SOUZA, P. H. C. **Solar pyrolysis and electrical furnace pyrolysis of Luffa cylindrica**

fibers to obtain adsorbent biochar. 2022. Universidade Federal de Minas Gerais, [S. l.], 2022.

SPARKS, D. L. Kinetics of reaction in pure and mixed systems. *In*: SPARKS, D. L. (org.). **Soil Physical Chemistry**. Flórida: CRC Press, 1986. p. 83–145.

SRIVASTAVA, V. C., Et al. Prediction of breakthrough curves for sorptive removal of phenol by bagasse fly ash packed bed. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 47, n. 5, p. 1603–1613, 2008. ISSN: 08885885. DOI: 10.1021/ie0708475.

STANDARD METHODS. 5220 CHEMICAL OXYGEN DEMAND (COD) (2017). *In*: **Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 23. ed. Washington. DOI: 10.2105/SMWW.2882.103.

TCHOBANOGLIOUS, G., Et al. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. Ilustra. ed., [s.l.] : McGraw-Hill, 2003. (McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering). (McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering). ISBN: 9780070418783.

THOMÉ, R. E PASSINI, M. L. Barragens de rejeitos de mineração: características do método de alteamento para montante que fundamentaram a suspensão de sua utilização em Minas Gerais. **Ciências Sociais Aplicadas em Revista**, [S. l.], v. 18, n. 34, p. 49–65, 2018.

THOMMES, M., Et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, [S. l.], v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015. ISSN: 13653075. DOI: 10.1515/pac-2014-1117.

TORRES, M. A. **Flotação reversa de minério de ferro proveniente do depósito jambreiro da região de Ganhães-MG**. 2015. [S. l.], 2015.

U.S GEOLOGICAL SURVEY. Mineral Commodity Summaries 2020. **U.S Geological Survey**, Washington, p. 204, 2020. ISBN: 9781411343627. DOI: 10.3133/mcs 2020.

UNESCO. Não deixar ninguém para trás. **Relatorio Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos**, [S. l.], p. 12, 2019.

UNESCO. Água e mudança climática. **Relatorio Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos**, [S. l.], p. 12, 2020.

VALADÃO, G. E. S. E ARAUJO, A. C. **Introdução ao tratamento de minérios**. Belo Horizonte: UFMG, 2007. ISBN: 9788570414786.

VIEIRA, C. B. .. et al. Avaliação técnica de minérios de ferro para sinterização nas siderúrgicas e minerações brasileiras: uma análise crítica. **Revista Escola de Minas**, [S. l.], v. 56, n. 2, p. 97–102, 2003.

VILELA, R. A. .. et al. Petrografia do minério hematita compacta da Mina do Tamanduá (Quadrilátero Ferrífero, MG). **Revista Escola de Minas**, [S. l.], v. 57, n. 3, p. 157–164, 2004. DOI: 10.1590/s0370-44672004000300004.

VOLTAN, P. E. N., Et al. Predição da performance de carvão ativado granular para remoção de herbicidas com ensaios em coluna de escala reduzida. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S. l.], v. 21, n. 2, p. 241–250, 2016. ISSN: 14134152. DOI: 10.1590/S1413-41522016138649.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling**. Ilustrada ed., [s.l: s.n.]. ISBN: 9783110240238.

XU, Z.; CAI, J. E PAN, B. Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. **Journal of Zhejiang University: Science A**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 155–176, 2013. ISSN: 1673565X. DOI: 10.1631/jzus.A1300029.

YAN, G.; VIRARAGHAVAN, T. E CHEN, M. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. **Adsorption Science and Technology**, [S. l.], v. 19, n. 1, p. 25–43, 2001. ISSN: 02636174. DOI: 10.1260/0263617011493953.

YE, C.; HU, N.; WANG, Z. Experimental investigation of *Luffa cylindrica* as a natural sorbent material for the removal of a cationic surfactant. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S. l.], v. 44, p. 74–80, 2013. ISSN: 18761070. DOI: 10.1016/j.jtice.2012.08.006.

YOVANOVIC, A. P. **Engenharia da concentração de massa por flotação: Fundamentos da flotação**. 1. ed., Antofagasta: MOPE, 1973. v. 1

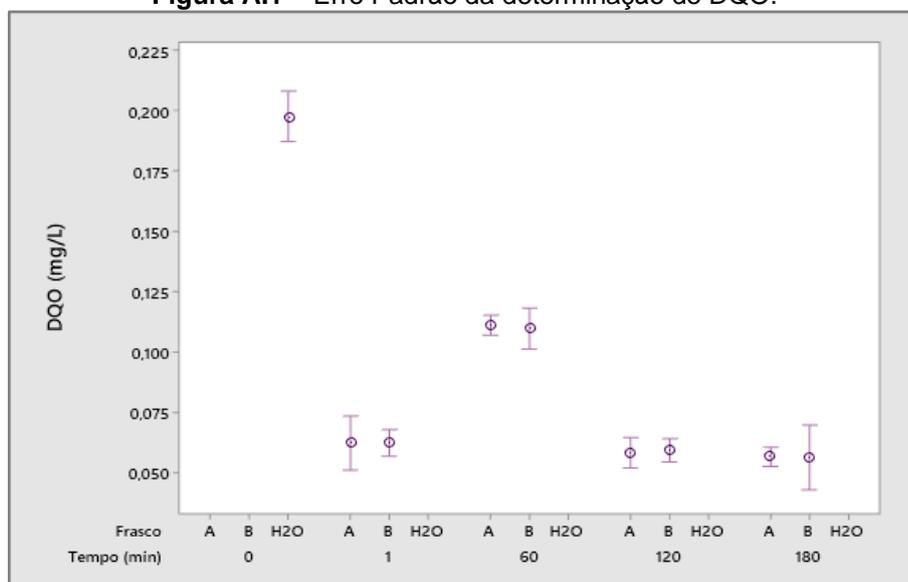
APÊNDICE

Apêndice A – Resultados da Etapa de Lavagem

Tabela I.A – Resultados das triplicatas seguidos dos valores de média e desvio padrão.

Frasco	Tempo de coleta (minutos)	Leitura da Absorbância	Média da Absorbância	Desvio Padrão
Água	0	0,177 0,211 0,204	0,197	0,015
Frasco A (mistura)	1	0,079 0,067 0,041	0,062	0,016
Frasco B (mistura)	1	0,072 0,053 0,062	0,062	0,008
Estágio 1A	60	0,117 0,113 0,103	0,111	0,006
Estágio 1B	60	0,112 0,123 0,094	0,110	0,012
Estágio 2A	120	0,062 0,046 0,067	0,058	0,010
Estágio 2B	120	0,050 0,066 0,062	0,059	0,007
Estágio 3A	180	0,049 0,059 0,062	0,057	0,006
Estágio 3B	180	0,082 0,037 0,050	0,056	0,019

Figura A.1 – Erro Padrão da determinação de DQO.



Apêndice B – Resultados dos Ensaio de Adsorção em Batelada

Tabela I.B – Resultados dos ensaios de sistemas experimentais e efeito de agitação

Sistema	Concentração (mg/L)	rpm	TOC (mg/L)	TOC do Branco (mg/L)	TOC – TOC do Branco (mg/L)	% de remoção de eteramina
Rolo	50	48	44,56	25,74	18,83	53
Rolo	50	76	31,62	13,07	18,55	54
Jar Test	50	100	24,03	9,00	15,03	63
Jar Test	50	150	24,85	9,28	15,58	61
Jar Test	50	180	31,75	17,66	14,09	65
Shaker	50	100	37,29	15,86	21,43	47
Shaker	50	150	35,93	16,38	19,56	51
Shaker	50	180	31,99	17,00	14,99	63
Rolo	100	48	49,10	19,52	29,58	54
Rolo	100	76	41,83	13,07	28,77	55
Jar Test	100	100	40,66	12,22	28,45	56
Jar Test	100	150	38,62	9,76	28,86	55
Jar Test	100	180	41,68	11,63	30,05	53
Shaker	100	100	41,73	15,04	26,69	58
Shaker	100	150	40,32	11,62	28,71	55
Shaker	100	180	44,88	13,02	31,86	50

Tabela II.B – Valores das leituras do COT em comparação com as concentrações de amina.

Concentração de Amina (mg/L)	Leitura do COT (mg/L)
20	17,304
40	34,542
60	46,206
80	62,340
100	82,080
120	93,120
150	120,300

Tabela III.B – Resultados dos ensaios da cinética de adsorção

Concentração (mg/L)	Tempo (min)	TOC (mg/L) Teste 1	TOC (mg/L) Teste 2	TOC do Branco	TOC – TOC do Branco Teste 1	TOC – TOC do Branco Teste 2
50	0	36,49		-	-	-
50	10	24,55	24,06	10,96	13,60	13,11
50	20	22,90	22,90	11,13	11,77	11,77
50	30	21,25	21,87	10,20	11,06	11,68
50	40	23,89	23,33	12,69	11,20	10,64
50	50	22,93	23,39	12,02	10,91	10,37
50	60	22,39	21,97	11,79	10,60	10,19
200	0	121,55		-	-	-
200	10	79,50	76,50	14,18	65,33	62,33
200	20	70,15	72,70	15,41	54,75	57,30
200	30	69,95	69,90	16,57	53,38	53,33
200	40	65,65	66,50	15,10	50,56	51,41
200	50	66,95	69,15	16,34	50,62	52,82
200	60	67,80	67,95	17,80	50,00	50,15

Tabela IV.B – Resultados dos testes das isotermas de adsorção

Concentração (mg/L)	pH	Temperatura (°C)	TOC – TOC do Branco (mg/L)	q _e (mg/g)	C _{eq} (mg/L)	q _e média (mg/g)	C _{eq} média (mg/L)
20 (14,42mg/L)	5,6	25,6	1,250	3,29	1,25	3,08	2,11
	5,6	25,8	2,175	3,06	2,18		
	5,8	25,7	2,890	2,88	2,89		
40 (28,79mg/L)	6,2	25,3	6,185	5,65	6,19	5,41	7,14
	6,2	25,1	7,440	5,34	7,44		
	6,2	25,1	7,780	5,25	7,78		
50 (36,25mg/L)	6,4	25,2	8,920	6,83	8,92	6,46	10,42
	6,4	25,1	10,810	6,36	10,81		
	6,7	25,3	11,540	6,18	11,54		
60 (38,51mg/L)	6,5	26,2	11,080	6,86	11,08	6,54	12,34
	6,5	26,4	12,475	6,51	12,48		
	6,6	26,3	13,475	6,26	13,48		
80 (51,95mg/L)	8,1	26,5	17,480	8,62	17,48	8,46	18,11
	8,2	26,6	17,845	8,53	17,85		
	7,8	26,5	18,990	8,24	18,99		
100 (38,40mg/L)	8,2	26,7	22,860	11,39	22,86	11,07	24,11
	8,2	26,6	24,465	10,98	24,47		
	8,1	26,5	24,995	10,85	24,99		
120 (77,60mg/L)	8,3	26,6	27,805	12,45	27,81	12,01	29,58
	8,3	26,6	29,315	12,07	29,32		
	8,3	26,4	31,625	11,49	31,63		
135 (88,70mg/L)	8,6	26,2	32,300	14,10	32,30	13,80	33,49
	8,7	26,3	33,795	13,73	33,80		
	8,2	26,4	34,375	13,58	34,38		
150 (100,25mg/L)	8,5	26,6	37,855	15,60	37,86	15,42	38,59
	8,5	26,7	38,405	15,46	38,41		
	8,5	26,6	39,505	15,19	39,51		
170 (113,40mg/L)	8,5	25,6	44,690	17,18	44,69	17,00	45,39
	8,5	25,9	45,440	16,99	45,44		
	8,3	25,8	46,040	16,84	46,04		
185 (115,00mg/L)	8,8	26,3	46,290	17,18	46,29	17,10	46,61
	8,8	26,2	46,540	17,12	46,54		
	8,8	26,4	46,990	17,00	46,99		
200 (125,65mg/L)	8,7	25,6	51,135	18,63	51,14	18,41	52,01
	8,7	25,5	51,885	18,44	51,89		
	8,7	25,6	52,985	18,17	52,99		

Figura B.1 – Curvas de calibração analítica da DQO (a) faixa baixa (<90mgO₂/L) e (b) faixa alta (>100mgO₂/L).

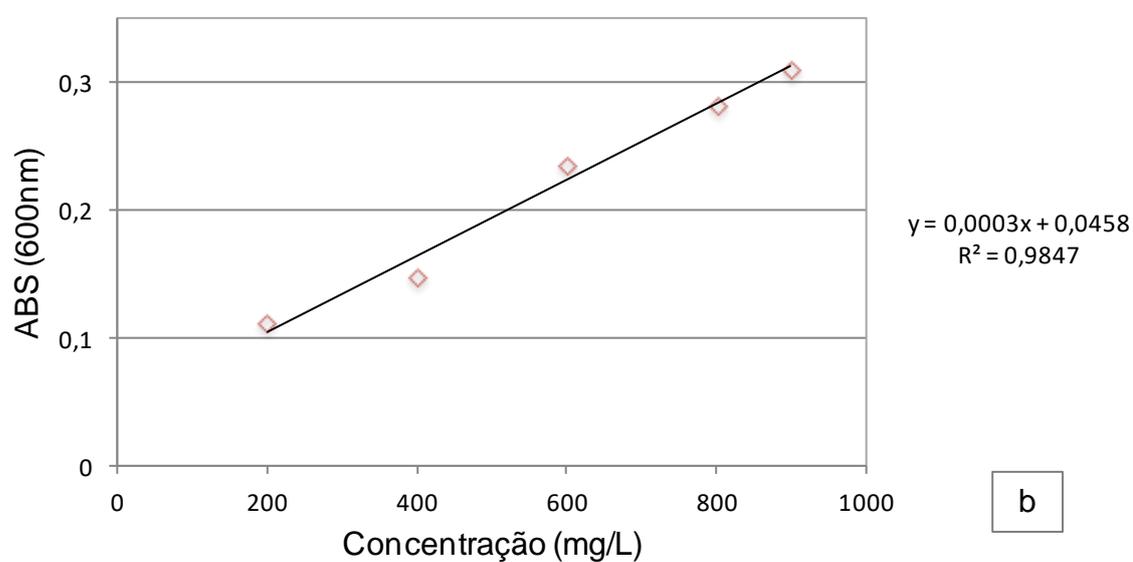
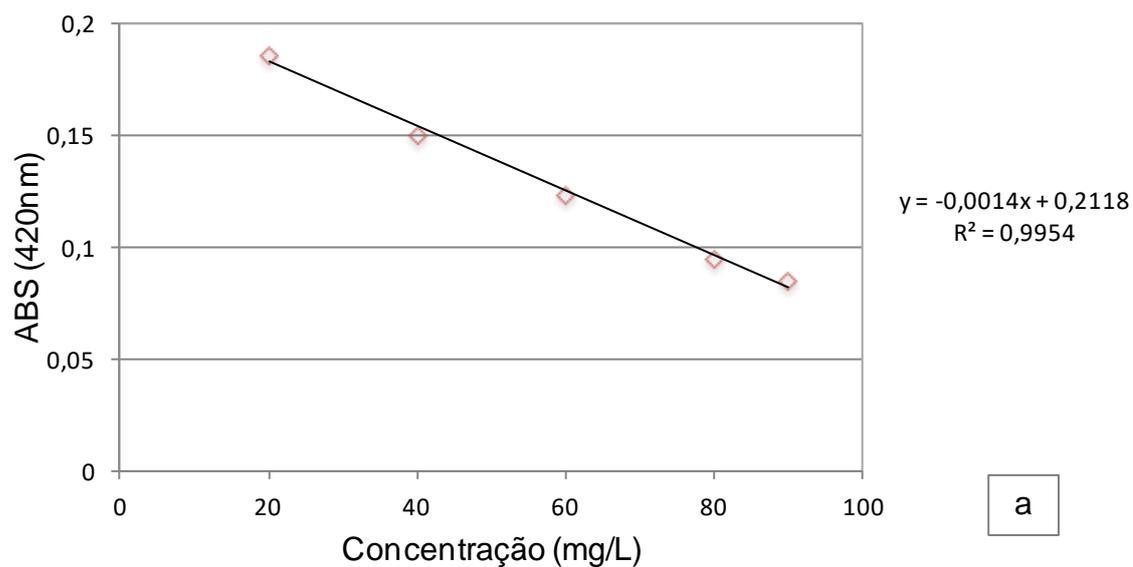


Tabela V.B – Valores das leituras do COT em comparação com as concentrações de amina.

pH	Q _e (mg/g)
7,5	17,072
7,5	17,282
8,5	19,359
8,5	18,744
9,5	19,695
9,5	20,295
10,5	18,797
10,5	18,707

Apêndice C – Resultados da Adsorção em Coluna de Leito Fixo

Tabela I.C – Resultados do teste do branco em coluna de leito fixo

Tempo (min)	pH	Temperatura (°C)	TOC (mg/L)	TC (mg/L)	IC (mg/L)
0			0,985	1,173	0,188
15			11,838	12,552	0,712
30			11,514	12,300	0,786
45			11,334	12,078	0,743
60			9,072	9,810	0,737
75			8,820	9,762	0,943
90			10,920	11,610	0,692
105			9,972	10,728	0,755
120			9,822	10,740	0,915
135			9,156	10,044	0,888
150			9,738	10,536	0,800
165			10,00	11,394	0,894
180			9,426	10,404	0,980
195			9,798	10,656	0,859
210	7,5	23,1 (±1)	10,494	11,394	0,901
225			9,696	10,482	0,787
240			11,460	12,282	0,826
255			12,318	13,278	0,962
270			14,616	15,474	0,860
285			11,022	11,910	0,883
300			11,832	12,924	1,093
315			12,204	13,146	0,938
330			12,660	13,578	0,915
345			11,028	12,012	0,980
360			10,668	11,754	1,091
375			11,514	12,528	1,016
390			10,662	11,868	1,204
405			11,538	12,546	1,004
420			12,246	13,254	1,007

ANEXO I – FISPQ DO FLOTIGAM EDA 3C

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 1 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

1 Identificação

Nome da substância ou mistura (nome comercial)
FLOTIGAM EDA 3C

Código interno de identificação do produto

nº Material : 220010
Código do Produto : 000000272168

Nome da empresa / Endereço

CLARIANT S/A
Av.d.Nacoes Unidas, 18001-Sto.Amaro
04795-900 Sao Paulo - SP
Telefone : +55 11 5683 7233

Informação sobre a substância / mistura

BU Oil & Mining Services
Product Stewardship
E-mail : SDS.LATAM@clariant.com

Telefone para emergências : +55 11 47 47 47 41 (24 h)

2 Identificação de perigos

Classificação da substância ou mistura

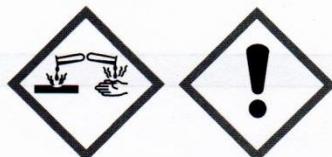
O produto é classificado e rotulado em acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) e NBR 14725-2 e 14725-3.

Classe de perigo	Categoria de perigo	Frase H
Toxicidade aguda	Categoria 4	Tóxico se ingerido.
Corrosão/irritação da pele	Categoria 1B	Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos.
Lesões oculares graves/irritação ocular	Categoria 1	Provoca lesões oculares graves.
Toxicidade aguda em meio aquático	Categoria 2	Tóxico para os organismos aquáticos.

Elementos de rotulagem do GHS, incluindo as frases de precaução

O produto é classificado e rotulado em acordo com o Sistema Globalmente Harmonizado (GHS) e NBR 14725-2 e 14725-3.

Nome do símbolo



FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 2 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Palavra(s) de advertência

Perigo

Frases de perigo

H302

Nocivo se ingerido.

H314

Provoca queimadura severa à pele e dano aos olhos.

H401

Tóxico para os organismos aquáticos.

Frases de precaução

P370 + P378

Em caso de incêndio: Para a extinção utilize aspersão de água.

P260

Não inale as poeiras/fumos/gases/névoas/vapores/aerossóis.

P264.2

Lavar completamente após o manuseio.

P280

Use luvas de proteção/roupa de proteção/ proteção ocular/proteção facial.

P273

Evite a liberação para o meio ambiente.

P301 + P330 + P331

EM CASO DE INGESTÃO: Enxague a boca. NÃO provoque vômito.

P303 + P361 + P353

EM CASO DE CONTATO COM A PELE (ou com o cabelo): Retire imediatamente toda a roupa contaminada. Enxague a pele com água/tome uma ducha.

P363

Lave a roupa contaminada antes de usá-la novamente.

P304 + P340

EM CASO DE INALAÇÃO: Remova a pessoa para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração.

P310

Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA ou um médico.

P321

Tratamento específico (consulte instruções complementares de primeiros socorros neste rótulo).

P305 + P351 + P338

EM CASO DE CONTATO COM OS OLHOS: Enxágue cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contato, remova-as, se for fácil. Continue enxaguando.

P403 + P233

Armazene em local bem ventilado. Mantenha o recipiente hermeticamente fechado.

P501

Descarte o conteúdo/ recipiente em uma estação de incineração aprovada.

3 Composição e informações sobre os ingredientes

Natureza do Produto: Mistura

Nome químico ou comum / Natureza química

Alquil Éter Amina

Derivado de amina graxo

4 Medidas de primeiros-socorros

Medidas de primeiros-socorros

Retire imediatamente toda a roupa contaminada.

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 3 / 10

Código do Produto : 00000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Inalação

Levar a vítima para o ar fresco.

Contato com a pele

No caso de contato, lavar imediatamente a pele com sabão e muita água.
Chamar um médico se a irritação persistir.

Contato com os olhos

Em caso de contato com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água, e consultar um especialista.

Ingestão

Lave a boca com água corrente.
Consultar médico imediatamente e apresentar a Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ).

Sintomas e efeitos mais importantes, agudos ou tardios

Sintomas

Os possíveis sintomas conhecidos são aqueles derivados da etiqueta.

Notas para o médico

Tratamento

Tratar de acordo com os sintomas.

5 Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção

Meios de extinção apropriados

Espuma
Substância química seca
Dióxido de carbono (CO₂)
Névoa de água
Areia

Perigos específicos da substância ou mistura

No caso de incêndio produtos de decomposição perigosos podem ser produzidos, tais como:
Óxidos de nitrogênio (NO_x)

Medidas de proteção da equipe de combate a incêndio

Aparelho de respiração autônomo

6 Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Precauções pessoais, equipamento de proteção e procedimentos de emergência

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 4 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Para o pessoal do serviço de emergência

Manter-se na direção contrária do vento/manter distância da fonte.
Manter afastado de fontes de ignição.

Precauções ao meio ambiente

Não despejar os resíduos no esgoto.

Métodos e materiais para a contenção e limpeza

Métodos para limpeza

Impregnar com material absorvente inerte (por exemplo: areia, sílica gel, ligante ácido, ligante universal, serragem).
Enxaguar o resto com muita Água.

Diferenças na ação de grandes e pequenos vazamentos

Nenhuma recomendação adicional.

Procedimentos de emergência e sistemas de alarme

Avaliar o cenário para assegurar que a equipe pode atuar com segurança.

Recomendações adicionais

Líquidos corrosivos
Recolha o material derramado.

7 Manuseio e armazenamento

Precauções para o manuseio seguro

Medidas técnicas apropriadas

Prevenção de incêndio e explosão

Observar as medidas de precaução usuais requeridas para a manipulação segura de fluidos orgânicos.

Precauções e orientações para manuseio seguro

Manipular e abrir o recipiente com prudência.

Medidas de higiene (apropriadas / inapropriadas)

Não coma, beba ou fume durante a utilização deste produto.
Lavar as mãos antes de interrupções, e no final do dia de trabalho.

Condições de armazenamento seguro, incluindo qualquer incompatibilidade

Informações adicionais para condições de armazenagem

Manter a embalagem bem fechada.
Manter afastado do calor.
Guardar longe da luz direta do sol.
A temperatura de estocagem não deve ultrapassar 30 °C.

8 Controle de exposição e proteção individual

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 5 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Parâmetros de controle

Limites de exposição ocupacional / Indicadores biológicos:

Valores limite de exposição não estão disponíveis

Valores DNEL / DMEL

Valores DNEL / DMEL não estão disponíveis.

Medidas de proteção pessoal

Proteção dos olhos / face : Óculos de proteção com proteção laterais.

Proteção da pele :

Proteção das mãos : Luvas descartáveis de PVC

Proteção do corpo : Usar vestuário de proteção adequado.
a) avental de PVC
Botas de PVC - dependendo da operação, considerar o uso
de Botas de PVC com biqueira de aço.

Proteção respiratória : No caso de ventilação inadequada usar proteção respiratória.
Máscara panorâmica
Filtro A (gases e vapores orgânicos) segundo norma DIN EN 141

9 Propriedades físicas e químicas

Aspecto (estado físico, forma, cor)

Forma : Líquido
Cor : amarelo-claro

Odor : característico

pH : não aplicável

Ponto de fusão / ponto de congelamento :

Ponto de congelamento : < -5 °C
Método : ASTM D 2386

Ponto de ebulição inicial e faixa de temperatura de ebulição :

Ponto de ebulição : ca. 250 °C
Método : Diretriz de Teste de OECD 103

Ponto de fulgor : > 100 °C
Método : ASTM D 93 (copo fechado)

Limite inferior / superior de inflamabilidade ou explosividade

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 6 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Limite inferior de explosividade :	não aplicável
Limite superior de explosividade :	não aplicável
Densidade :	cerca 0,903 g/cm ³ (20 °C) Método : Diretriz de Teste de OECD 109
Solubilidade	
Solubilidade em água :	insolúvel
Temperatura de auto-ignição :	> 200 °C Método : ASTM E 659
Temperatura de decomposição :	> 200 °C Método : ASTM D 3417

10 Estabilidade e reatividade

Reatividade

Consultar seção "Possibilidade de reações perigosas".

Estabilidade química

Estável em condições normais.

Possibilidade de reações perigosas

Nenhuma reação perigosa, se usado normalmente.

Produtos perigosos da decomposição

Quando manuseado e armazenado apropriadamente, não há conhecimento de produtos perigosos formados na decomposição.

11 Informações toxicológicas

Informação relacionada com o próprio produto:

Toxicidade oral aguda :	DL50 200 - 1.000 mg/kg (ratazana) Método : Resultado do teste de uma preparação semelhante.
Toxicidade aguda por inalação :	Sem dado disponível. Não foi encontrado dado de Toxicidade Aguda por Inalação na literatura especializada.
Toxicidade dérmica aguda :	Sem dado disponível. Não foi encontrado dado de Toxicidade Dérmica Aguda na literatura especializada.

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 7 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

Corrosão / irritação da pele : Corrosivo (coelho)
O teste foi efetuado com formulação semelhante.

Lesões oculares graves / irritação ocular : Corrosivo (olho de coelho)
Método : Diretriz de Teste de OECD 405
O teste foi efetuado com formulação semelhante.

Sensibilização respiratória ou da pele : Sem dado disponível. Não foi encontrado dado de
Sensibilização na literatura especializada.

Efeitos específicos/Principais sintomas :
Não conhecido.

Substâncias que podem causar (Interação, Aditivos, Potenciação, Sinergia) :
Não são conhecidos perigos adicionais.

Observações

O produto não foi testado. As informações são derivadas de produto de composição análoga de acordo com o "Purple Book" da OECD, 28ª Reunião do Comitê Químico em Novembro /1998, capítulo 3.1 nr. 291 - GHS

12 Informações ecológicas

Efeitos ambientais, comportamentos e impactos do produto

Ecotoxicidade

Informação relacionada com o próprio produto:

Toxicidade aquática para peixes : CL50 3,58 mg/l (96 h, Brachydanio rerio (zebra fish))
Método : Diretriz de Teste de OECD 203

Toxicidade para bactérias : CE50 49,35 mg/l (3 h, lodo ativado)
Método : Diretrizes para o teste 209 da OECD

Persistência e degradabilidade :

Informação relacionada com o próprio produto:

Biodegradabilidade : 95 % (28 d)
Rapidamente biodegradável.
Método : Diretriz de Teste de OECD 301D

Potencial bioacumulativo

Mobilidade no solo:

Informação relacionada com o próprio produto:

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 8 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

**Transporte e distribuição
entre compartimentos
ambientais :** não disponível

Outros efeitos adversos

Informação relacionada com o próprio produto:

**Demanda Química de
Oxigênio (DQO) :** > 2.000.000 mg/l

Comportamento nos ecossistemas :
dados não disponíveis

13 Considerações sobre destinação final

Métodos recomendados para destinação final

Produto / Restos de produto

Deve ser incinerado em instalação de incineração adequada pelas autoridades competentes.
Coletar resíduos em separado em recipientes adequados, identificados, que possam ser fechados.

Embalagem usada

As embalagens contaminadas devem ser consideradas resíduos e como tal deverão ser dispostas ou tratadas para reutilização / reciclagem em acordo com as normas locais vigentes, em instalações aprovadas pelas autoridades ambientais pertinentes. Os resíduos gerados devido ao tratamento das embalagens deverão ser processados de tal maneira a evitar a contaminação do meio ambiente.

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 9 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

14 Informações sobre transporte

Terrestre :

nº ONU: UN 2735
Nome Apropriado para AMINAS, CORROSIVAS, LÍQUIDAS, N.E.
Embarque:
Indutor(es) de Risco: Éteramina
Classe: 8
Risco Primário: 8
Número de perigo: 80
Grupo de embalagem: II
Observação: Transporte permitido

Hidroviário:

nº ONU: UN 2735
Nome Apropriado para AMINAS, CORROSIVAS, LÍQUIDAS, N.E.
Embarque:
Indutor(es) de Risco: Éteramina
Classe: 8
Risco Primário: 8
Grupo de embalagem: II
Observação: Transporte permitido
EmS : F-A S-B

Aéreo:

Número da ONU: UN 2735
Nome Apropriado para AMINAS, CORROSIVAS, LÍQUIDAS, N.E.
Embarque:
Indutor(es) de Risco: Éteramina
Classe: 8
Risco Primário: 8
Grupo de embalagem: II
Observação: Transporte permitido

15 Informações sobre regulamentações

Regulamentações específicas de segurança, saúde e meio ambiente para o produto químico

dados não disponíveis

16 Outras informações

Informações importantes, mas não especificamente descritas nas seções anteriores

Observar as normas legais locais e nacionais.

Legendas e abreviaturas

ADN Acordo Europeu relativo ao transporte internacional de mercadorias perigosas por via navegável
ADR Acordo Europeu relativo ao transporte internacional de mercadorias perigosas por estrada

FISPQ - Ficha de Informações de
Segurança de Produtos Químicos em
acordo com a NBR-14725-4

CLARIANT 

FLOTIGAM EDA 3C

Página : 10 / 10

Código do Produto : 000000272168

Data da última revisão : 26.05.2014

Versão : 3 - 3 / BR

Data da impressão : 20.08.2020

AOX	Ligações orgânicas com halogênios absorvíveis
CAS	Chemical Abstract Service
DMEL	Nível derivado de exposição com efeitos mínimos (substâncias genotóxicas)
DNEL	Nível derivado de exposição sem efeitos derivados
CE50	Média da Concentração com Máxima Eficácia
GHS	Sistema Globalmente Harmonizado
IATA	Associação Internacional de Transporte Aéreo
IMDG	Código Marítimo Internacional para o Transporte de Produtos Perigosos (Código IMDG)
CL50	Concentração letal 50%
DL50	Dose letal 50%
MARPOL	Convenção Internacional para a prevenção de poluição por navios
NOAEC	Concentração sem efeito adverso observado
NOAEL	Nível de efeito adverso não observado
NOEC	Concentração sem efeitos observáveis
OEL	Limite de Exposição Ocupacional
PEC	Concentração previsível no ambiente
PNEC	Concentração previsível sem efeitos
RID	Transporte Ferroviário Internacional de Produtos Perigosos

Esta informação corresponde ao nosso atual estágio de conhecimento e pretende fornecer uma descrição geral de nossos produtos e suas possíveis aplicações quanto aos requisitos de segurança. A Clariant não fornece nenhuma garantia, explícita ou implícita, da precisão, adequação, isenção de defeitos e não assume quaisquer responsabilidades sobre qualquer utilização destas informações. O usuário é responsável por assegurar que os produtos Clariant estejam adequados à sua aplicação específica.

Nada incluso nestas informações renuncia qualquer item presente nos Termos Gerais e Condições de Venda da Clariant a não ser que acordado por escrito.

Todo direito a propriedade intelectual / industrial existente deve ser observado. Devido a possíveis alterações em nossos produtos assim como nos regulamentos e leis nacionais e internacionais aplicáveis, a condição de nosso produto pode vir a sofrer alteração. A Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos (FISPQ) fornece precauções de segurança as quais devem ser observadas quando do manuseio ou armazenagem de produtos Clariant. Estes documentos estão disponíveis sob solicitação e são fornecidos em acordo com as respectivas legislações. Antes do manuseio dos nossos produtos, deve-se obter a versão revisada da FISPQ. Para informações adicionais, por favor contate a Clariant.