

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS

DISSERTAÇÃO

Caracterização do biossorvente *Luffa Cylindrica* in natura e funcionalizado e seu uso na remoção de eteraminas de soluções aquosas.

Autor: Patrícia Cardoso Bastos

Orientadora: Prof^a. Sônia Denise Ferreira Rocha

MARÇO/2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Patrícia Cardoso Bastos

Caracterização do biossorvente *Luffa Cylindrica* in natura e funcionalizado e seu uso na remoção de eteraminas de soluções aquosas.

Dissertação de Mestrado 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 para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Prof.^a Sônia Denise Ferreira Rocha

Março/2018

B327c	<p>Bastos, Patrícia Cardoso.</p> <p>Caracterização do adsorvente <i>Luffa Cylindrica</i> in natura e o processo de funcionalização para o estudo de remoção de eteraminas de soluções aquosas [manuscrito] / Patrícia Cardoso Bastos. - 2018. 116 f., enc.: il.</p> <p>Orientadora: Sônia Denise Ferreira Rocha.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 111-116.</p> <p>Bibliografia: f. 100-110.</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Água - Purificação - Adsorção - Teses. 4. Água - Reutilização - Teses. 5. Flotação - Teses. I. Rocha, Sônia Denise Ferreira. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p>
-------	---

“Às vezes é preciso ser paciente e esperar que o tempo passe para perceber como certas decisões foram as mais acertadas.”

Dedico esse trabalho aos meus anjos, mamãe Margarida e papai Marcos.

AGRADECIMENTOS

Retornar a vida acadêmica não foi fácil, porém prazeroso e de muito crescimento profissional e pessoal. Isso não teria sido possível sem um conjunto de pessoas que contribuíram para essa minha conquista.

Agradeço primeiramente a Deus por ter me abençoado e me dado muita força antes e durante essa minha trajetória.

A minha querida orientadora Professora Sônia, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, pela orientação, amizade, pela positividade principalmente nos momentos de desespero (que foram muitos) e, principalmente, pelo carinho e respeito que ela tem com todos os alunos.

Aos alunos do grupo de Pesquisa em Processamento Mineral e Meio Ambiente pelo companheirismo, momentos de distração e ajuda. Um agradecimento em especial ao Elbert, Elaine, Thalita e à Carol, amiga eterna e fundamental para eu ter conquistado essa vitória.

À Jéssica, meu braço direito no desenvolvimento dos ensaios, pela alegria diária, pela boa vontade, pela pró atividade, pela excelente aluna que tive a oportunidade de trabalhar.

Ao professor Paulo Viana por toda a paciência e boa vontade em me passar conhecimento e tirar dúvidas.

Ao INCT Acqua, em especial a engenheira Cláudia Caldeira, pela permissão e autonomia do uso do equipamento TOC- V indispensável para a execução do meu trabalho.

Aos queridos técnicos Felipe, Isabel e Alberto pelo apoio e execução das análises, pela ajuda em interpretar os resultados e, principalmente pela boa vontade em me ajudar.

Minhas amadas tias Magda, Tereza e Regina e minhas irmãs Marcela e Paula por serem minha vida e por terem me dado todo o apoio emocional que precisei de uma forma inexplicável.

Ao meu amor Victor, pelo amor, carinho, compreensão, positividade, paciência e por trazer muita alegria a minha vida.

À todas minhas amigas do CSA e faculdade pela torcida, incentivo e momentos de alegria, em especial a Bela e Lili pelo carinho, pelas conversas e pela energia boa que elas me transmitem.

E, por fim um agradecimento especial a minha Mãe Margarida e ao meu Pai Marcos, pessoas mais importantes da minha vida. Obrigada por serem meu maior e melhor exemplo de vida e ter nos ensinado que estudar nunca é demais. Amo vocês.

RESUMO

O reuso de água nas atividades industriais é hoje uma prática comum e necessária, uma vez que esse recurso está cada vez mais limitado. Dentre as atividades no Brasil, destaca-se a atividade de processamento do minério de ferro como uma grande consumidora de água e com grande potencial de aumento do reuso. A eteramina, reagente coletor de quartzo na flotação reversa de minério de ferro, está contida na polpa de rejeito juntamente com outros reagentes, dificultando seu uso como água de processo, sendo descartada nas bacias de rejeito e promovendo uma contaminação da mesma. É nesse contexto que o presente trabalho estudou o uso do adsorvente *Luffa Cylindrica*, popularmente conhecido como bucha vegetal, constituindo-se um passo inicial para o tratamento de efluentes da flotação de minério de ferro com o propósito de reuso da água de processo e também a prevenção da contaminação de recursos hídricos. Assim, o projeto avaliou a adsorção da eteramina pela bucha vegetal modificada a partir de uma solução sintética. O adsorvente foi caracterizado quimicamente através da técnica de espectrometria de infravermelho (FTIR) e, fisicamente, avaliando a área superficial específica, pelo método de BET e sua natureza elétrica através da determinação do potencial zeta. Adsorção de compostos catiônicos foi potencializada pela funcionalização utilizando-se ácido cítrico, que aumentou a quantidade de grupos ativos, no caso -COOH, na superfície do adsorvente. No estudo de adsorção de eteraminas contidas em solução aquosa, foram avaliadas as variáveis tempo (0 - 2880) min, pH (4;7;10 e 12) e a relação massa de adsorvente/volume de solução (10;20 e 30) mg/L. Com os valores otimizados em pH 10, razão adsorvente/solução igual a 20 mg/L, e tempo de equilíbrio atingido em 1 (uma) hora obteve-se uma remoção de eteramina de 87% com carregamento de 11mg/g bucha vegetal.

Das isotermas estudadas, o modelo de Freundlich apresentou-se satisfatório em representar os dados, usual para adsorção com a formação de multicamadas, comprovando o caráter eletrostático do sistema bucha vegetal-eteramina. Efeito esse também confirmado pelo modelo cinético de pseudo 2ª ordem que melhor se ajustou ao sistema. Através do estudo termodinâmico, avaliou-se as mesmas variáveis nos pontos ótimos nas temperaturas de (30; 35 e 40) °C concluindo-se que a adsorção apresenta caráter exotérmico ($\Delta H = -30,079$ KJ/mol) e espontâneo ($\Delta G < 0$), logo, apresentando melhor resultado na temperatura de 30 °C.

ABSTRACT

The reuse of water in industrial activities is a common practice and needed once this availability is increasingly limited. Among the activities in Brazil, the processing of iron ore concentration which is mainly froth flotation is a large consumer of water and with great potential for increasing the reuse. The etheramine, the quartz collector reagent on inverse froth flotation of iron ore, is contained in tailings pulp along with other reagents, making the water reuse in the process limited, being discharged in the effluent. It is in this context that the present work studied the use of adsorbent *Luffa Cylindrica*, popularly known as *bucha vegetal* as the initial step for the treatment of wastewater from froth flotation for the reuse of process water and prevention of contamination of water resources. Thus, the project investigates the adsorption of etheramine by *Luffa Cylindrica* from a synthetic solution. The adsorbent was characterized chemically through infrared spectrometry (FTIR) and, physically, evaluating the specific surface area, the BET and its electric nature through the determination of zeta potential. To enhance the adsorption of cationic compounds, a chemical treatment using citric acid was promoted on *Luffa Cylindrica* in order to increase the amount of active groups, in the case-COOH, on the surface of the adsorbent. The variables for the study of adsorption were : the time (0-2880) min, pH (4.7 .10, 12) and the adsorbent mass/volume of solution (10-20-30) mg/L. Under optimum conditions: pH 10, 20 mg/L, and the equilibrium adsorption attained within 1 (one) hour, the percentage (%) of etheramine removal was 87% and the amount of etheramine adsorbed per unit mass of adsorbent was 11 mg/g. The adsorption experimental data of etheramine on *Bucha vegetal* was best fitted to the Freudlich model rather than the others models, characterizing the adsorption with multilayer formation, proving the electrostatic character of *Luffa Cylindrica*-etheramine system and, the effect of surface area is negligible. This effect was also confirmed by 2nd Pseudo order kinetic model which was the best adjust to the system. Through the thermodynamic study, under the same variables, at temperatures of (30, 35 and 40) °C the adsorption has an exothermic heat ($\Delta H = -30.079$ KJ/mol) and is spontaneous ($\Delta G < 0$), showing better adsorption capacity at the temperature of 30° C.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	RELEVÂNCIA.....	1
1.2	OBJETIVO	2
	OBJETIVO GLOBAL.....	2
	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1	ÁGUA E INDÚSTRIA.....	3
2.1.1	Água na Indústria Mineral.....	8
2.1.2	Aminas.....	11
2.2	ADSORÇÃO	16
2.2.1	Princípios do processo.....	16
2.2.2	Isotermas de adsorção.....	19
2.2.3	Cinética de adsorção.....	27
2.2.4	Termodinâmica de adsorção.....	28
2.2.5	Fatores que afetam a adsorção.....	29
2.2.6	Adsorção de aminas primárias.....	33
2.3	TIPOS DE ADSORVENTES	36
2.3.1	Luffa Cylindrica	41
2.4	PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO.....	46
2.4.1	Ácido Cítrico	47
3	METODOLOGIA.....	50
3.1	PREPARAÇÃO DA LUFFA CYLINDRICA.....	50
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA BUCHA VEGETAL <i>IN NATURA</i>	53
3.2.1	Caracterização dos grupos funcionais	53
3.2.2	Área superficial específica e porosimetria.....	54
3.2.3	Natureza elétrica da superfície da bucha vegetal.....	55

3.2.4	Caracterização da superfície.....	56
3.3	QUANTIFICAÇÃO DA AMINA	62
3.4	PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO.....	62
3.4.1	Funcionalização	62
3.4.2	Caracterização da Bucha Vegetal Funcionalizada.....	67
3.5	ADSORÇÃO DA ETERAMINA PELA BUCHA VEGETAL FUNCIONALIZADA 67	
3.5.1	Cinética.....	68
3.5.2	Estudo das variáveis de processo.....	69
3.5.3	Isotermas de adsorção.....	71
4	RESULTADO E DISCUSSÃO.....	72
4.1	PREPARAÇÃO DA LUFFA CYLINDRICA	72
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS	74
4.3	ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE	76
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL	77
4.4.1	Ensaio de determinação do grau de hidrofobicidade.....	77
4.4.2	Capacidade de sorção	80
4.5	FUNCIONALIZAÇÃO	83
4.6	ADSORÇÃO DA ETERAMINA PELA BUCHA VEGETAL FUNCIONALIZADA 87	
4.6.1	Cinética.....	87
4.6.2	Estudo das variáveis de processo.....	90
4.6.3	Isotermas de adsorção e Termodinâmica.....	92
5	CONCLUSÕES	97
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	99
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
8	ANEXOS	111

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Usos da água no mundo	3
Figura 2- Tendência mundial de práticas de reuso de água.....	6
Figura 3- Avanço na implementação de cobrança pelo uso da água no Brasil.	7
Figura 4- Índice de reciclagem/reutilização por tipologia de minérios	10
Figura 5- Fluxograma simplificado da etapa de flotação convencional	11
Figura 6- Estrutura da eteramina	12
Figura 7- Elementos de adsorção.....	17
Figura 8- Representação de isotermas de adsorção à temperatura constante	19
Figura 9- Representação dos grupos de isotermas de adsorção em fase líquida.	21
Figura 10- Representação das formas das isotermas	24
Figura 11- Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.....	31
Figura 12- Diagrama de dissociação da eteramina em função do pH.	34
Figura 13- Esquema a) adsorção na forma iônica b) adsorção na forma iônica-molecular.	34
Figura 14- Gráficos de potencial zeta para as caulinitas A) CN, B) CA, C) CT, D) CP.....	35
Figura 15- Representação da vermiculita natural e expandida.....	37
Figura 16- Estrutura química da celulose.	41
Figura 17: <i>Luffa cylindrica</i> : (a) fruto, (b) fruto maduro, (c) fruto seco.....	42
Figura 18: Produtos feitos a partir da <i>Luffa Cylindrica</i>	43
Figura 19: Resultados de adsorção de compostos orgânicos.....	45
Figura 20: Estrutura química do ácido cítrico	48
Figura 21: Gráfico de especiação a 25°C do ácido cítrico	48
Figura 22: Mecanismo de reação ácido cítrico e celulose.	49
Figura 23: Amostra da <i>Luffa Cylindrica</i> para análise.....	50
Figura 24: Sementes do fruto seco	51
Figura 25- Moinho de panela: A) moinho fechado, B) Partes constituintes da panela, C) Panela inserida no moinho	52
Figura 26- Sistema de peneiramento	53
Figura 27: Equipamento Quantachrome.....	54
Figura 28: Metodologia do ensaio estático para avaliação do grau de hidrofobicidade da bucha vegetal.....	56
Figura 29: Vista de cima da inserção da bucha vegetal no sistema petróleo-água.....	57

Figura 30: Metodologia do ensaio dinâmico para avaliação do grau de hidrofobicidade da bucha vegetal.....	57
Figura 31: Ensaio de hidrofobicidade- dinâmica: A) sistema bucha vegetal – água e sistema de rotação B) sistema bucha vegetal - petróleo-água.	58
Figura 32: Fluxograma do ensaio de capacidade de sorção de petróleo pela bucha vegetal	59
Figura 33: Teste de capacidade de sorção de petróleo: A) béquer contendo petróleo, B) bucha vegetal embebida no fluido hidrofóbico C) sistema de drenagem D) bucha drenada para pesagem final.....	60
Figura 34: Fluxograma do ensaio de capacidade de sorção de água pela bucha vegetal.	61
Figura 35: Teste de capacidade de sorção de água: A) béquer contendo água B) bucha vegetal embebida no fluido hidrofílico C) sistema de drenagem.....	61
Figura 36- Metodologia da etapa de preparação da <i>Luffa Cylindrica</i>	63
Figura 37: Fluxograma do processo de tratamento superficial com Ácido Cítrico.....	64
Figura 38: Metodologia do processo de adsorção de eteramina pela bucha in natura ...	65
Figura 39: Metodologia do processo de adsorção de eteramina pela bucha modificada.	66
Figura 40- Montagem – Mesa agitadora de frascos para ensaios de adsorção.....	67
Figura 41- Montagem utilizada para os ensaios cinéticos de adsorção de eteramina <i>por Luffa Cylindrica</i> modificada	68
Figura 42- Montagem utilizada para o estudo de adsorção	72
Figura 43: Etapas da limpeza da bucha vegetal: A) divisão do comprimento, B) corte pela metade	72
Figura 44- Massa de bucha vegetal retida.	73
Figura 45- Distribuição granulométrica da <i>Luffa Cylindrica</i>	74
Figura 46- Espectro de infravermelho da <i>Luffa Cylindrica</i>	75
Figura 47- Potencial zeta para a <i>Luffa Cylindrica</i> in natura em meio aquoso, pH ajustado com temperatura de 26°C.	77
Figura 48: Mistura heterogênea para ensaios de hidrofobicidade.	78
Figura 49: Imagens do sistema estático durante o ensaio de avaliação do grau de hidrofobicidade A) vista frontal B) vista por baixo	78
Figura 50: Resultado de hidrofobização- sistema dinâmico.....	79
Figura 51: Resultado dos ensaios de avaliação do grau de hidrofobicidade 1) Fibra de algodão; 2) Sisal	80

Figura 52: Capacidade de sorção de petróleo e de água pela <i>Luffa Cylindrica</i> em função do tempo de contato.....	83
Figura 53- Polpa após o processo de lavagem básica (A) e	83
Figura 54- Espectro de infravermelho da <i>Luffa Cylindrica</i>	84
Figura 55: Comparativo de espectros IV da bucha lavada com solução de hidróxido de sódio 0,1M e tratada quimicamente com solução de ácido cítrico.	85
Figura 56: Curva de Potencial Zeta versus pH para a bucha vegetal e modificada com ácido cítrico	86
Figura 57- Cinética de adsorção da eteramina pela bucha vegetal.....	88
Figura 58- Modelo cinético Pseudo 1ª ordem (a) e Pseudo 2ª ordem (b).....	89
Figura 59- % Carregamento x pH do sistema (Temp: 28°C; 10g/L; 200ppm, 2h)	90
Figura 60- % Carregamento x Razão m/v de bucha vegetal em sol. de eteramina	91
Figura 61- Isotermas de adsorção da eteramina na bucha vegetal	92
Figura 62- Isotermas de adsorção da eteramina na bucha vegetal e os modelamentos matemáticos	94

LISTA DE TABELAS

Tabela I- concentração das aminas permitidas- EPA	14
Tabela II- Características das adsorções física e química	18
Tabela III- Relação do fator de separação RL	24
Tabela IV- Propriedades típicas do carvão ativado originado do carvão mineral.....	36
Tabela V- Bioadsorventes e suas aplicações	39
Tabela VI- Variação da composição química da <i>Luffa Cylindrica</i>	43
Tabela VII- Caracterização da <i>Luffa Cylindrica</i>	53
Tabela VIII- Principais grupos presentes na <i>Luffa Cylindrica</i> in natura.....	75
Tabela IX- Área superficial específica de diferentes biosorventes	76
Tabela X- Resultado de capacidade de sorção- Petróleo.....	81
Tabela XI- Resultado de capacidade de sorção- Água	82
Tabela XII- Estudos relacionados ao processo de tratamento superficial	47
Tabela XIII- Eficiência de remoção de diversos adsorvatos utilizando o ácido cítrico como agente modificador.....	50
Tabela XIV- Característica do adsorvato, adsorvente e da adsorção em função do pH. 91	
Tabela XV- Dados obtidos dos modelos matemáticos.....	95
Tabela XVI- Dados termodinâmicos sistema eteramina-bucha vegetal.....	96

1 INTRODUÇÃO

1.1 RELEVÂNCIA

A água é um recurso indispensável para a atividade industrial. Cerca de 21% do consumo de água no mundo é destinado para as atividades industriais (IBRAM, 2015).

A indústria de mineração é hoje uma das maiores consumidoras desse bem no Brasil e, devido à preocupação com a escassez de água, além do alto custo de captação, o incentivo e a prática de reuso passaram a ser essenciais para o desempenho industrial (IBRAM, 2015). Destaca-se alguns efluentes que, se tratados, apresentam potencial para reuso, como é o caso da água contida em polpas da flotação do minério de ferro.

A adsorção é uma técnica muito utilizada no tratamento terciário de efluentes industriais por ser considerado um processo seletivo, simples, eficiente e viável economicamente. Atualmente, o carvão ativado é o adsorvente mais utilizado, porém apresenta limitações em se tratando de uso em tratamento de efluentes, principalmente relacionadas ao seu elevado custo e, em algumas situações, problemas com a etapa de regeneração. Nesse contexto, os bioadsorventes aparecem como novas opções de materiais biodegradáveis e economicamente favoráveis para substituir o carvão.

Dessa forma, a interação entre a biossorção com o tratamento de efluentes industriais para o aumento do reuso de água e prevenir futuras contaminações hídricas motivou a avaliação do potencial de extração de eteraminas, reagente de amplo uso na concentração de minério de ferro por flotação, pela bucha vegetal *Luffa Cylindrica*, fibra essa bastante comum no Brasil e de produção no estado de Minas Gerais.

Assim, além de avaliar um adsorvente ambientalmente favorável, o projeto tem a visão de fechamento de ciclo de produção, em que a matéria prima pode ser produzida por pequenos produtores, “consumida” no processo de tratamento e por fim transformada em uma nova matéria prima para consumo em outra atividade

industrial, tal como a geração de energia, integrando aspectos econômicos, sociais e ambientais da atividade mineral.

1.2 OBJETIVO

OBJETIVO GLOBAL

- Estudo do potencial de remoção de compostos orgânicos: eteraminas contidas em solução aquosa por meio do bioadsorvente *Luffa Cylindrica* funcionalizado com ácido cítrico, com o intuito de se utilizar posteriormente nos efluentes industriais da flotação de minério de ferro para o reuso da água e um reaproveitamento da eteramina no processo.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar física e quimicamente o bioadsorvente *Luffa Cylindrica*;
- Propor e avaliar a eficácia do processo de funcionalização do bioadsorvente em estudo;
- Avaliar a capacidade de remoção de eteraminas pela bucha vegetal funcionalizada.
- Avaliar o processo de adsorção sob ponto de vista cinético e termodinâmico.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÁGUA E INDÚSTRIA

A água é um recurso indispensável à manutenção da vida humana e também para a realização de grande parte de suas atividades (SOUZA et al., 2016). De acordo com a ONU, o uso da água cresceu a uma taxa duas vezes maior do que o crescimento da população ao longo do último século (IBRAM, 2015). As estimativas são de que o consumo seja elevado em até 50% até o ano de 2025 nos países em desenvolvimento e em 18% nos países desenvolvidos. No mundo, a indústria é responsável por um consumo de aproximadamente 21%, quase o triplo dos 6% de uso exclusivamente humano (IBRAM, 2015). A Figura 1 apresenta o gráfico de distribuição do uso da água no mundo. As atividades produtivas precisam ter acesso à água em volumes maiores do que aqueles específicos ao consumo humano para que possam contribuir ao bem-estar e ao desenvolvimento de populações inteiras.

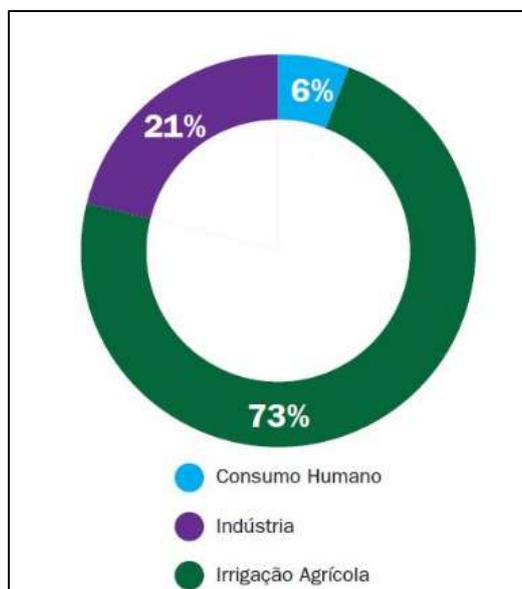


Figura 1- Usos da água no mundo
Fonte: IBRAM, 2015

A escassez de água tornou-se um problema mundial que vem atingindo milhares de pessoas, tanto em países com crescimento demográfico desordenado quanto nas nações mais pobres do planeta, onde a quantidade e a qualidade dos recursos hídricos se esgotam (ALMEIDA, 2011).

Situação comum nas indústrias onde prevalece o processamento aquoso, algumas dessas empresas já envidam esforços no gerenciamento eficaz desse recurso a fim de minimizar o consumo de água nova no processo industrial e também garantir uma redução dos gastos operacionais bem como minimizar o volume de efluentes lançados para o meio ambiente. Nessa lógica, a adoção de práticas de economia de água através do seu reuso dentro das operações unitárias do processo industrial é a forma para se atingir essa redução (KUK-KIM, 2012; SOUZA et al., 2016). Ao liberar as fontes de água de boa qualidade para abastecimento público e outros usos prioritários, o reuso de efluentes acrescenta uma nova dimensão econômica ao planejamento dos recursos hídricos (VON SPERLING, 1996). Além disso, de acordo com ZHANG et al. (2010), a recirculação da água e a reutilização dos efluentes tratados são estratégias importantes para gerar água necessária para o desenvolvimento econômico. Dessa maneira, o avanço tecnológico e científico na área de reuso de água é fundamental.

Segundo HESPANHOL (2002), as indústrias vêm considerando as ofertas das companhias de saneamento para a compra de efluentes tratados a preços inferiores aos da água potável dos sistemas públicos de abastecimento. A “água de utilidade” produzida por meio de tratamento de efluentes secundários e distribuída por adutoras servindo para uma quantidade significativa de indústrias, constitui-se, atualmente, em um grande atrativo para abastecimento industrial a custos razoáveis.

De acordo com a Organização Mundial de Saúde, a definição de reuso pode apresentar 3 (três) variações: (CARAVETTI, 2009)

- Reuso indireto: ocorre quando a água já utilizada uma ou mais vezes para uso doméstico ou industrial, é descarregada em águas superficiais e utilizada novamente à jusante;
- Reuso direto: uso planejado de esgotos tratados para certas finalidades como uso industrial, irrigação, recarga de aquíferos, etc.;

- Reciclagem interna: reuso planejado, utilizado internamente às instalações industriais, tendo como objetivo a redução no consumo de água e o controle de efluentes.

WESTERHOFF & ABES (1992) apud CARAVETTI (2009) classificam o reuso utilizando uma nova denominação:

- Reuso Potável Direto: quando o esgoto recuperado por meio de tratamento avançado é reutilizado diretamente como água potável.
- Reuso Potável Indireto: quando o esgoto após tratamento, é disposto em águas superficiais ou subterrâneas (para diluição, purificação natural) e posteriormente é captado para tratamento e utilização como água potável.
- Reuso Não Potável: classificado em diversas categorias de acordo com a sua destinação, podendo ser para fins agrícolas, fins industriais, fins recreacionais, fins domésticos, manutenção de vazões, aquicultura, recarga de aquíferos, etc.

Em termos mundiais, o reuso classificado como Não Potável/Reciclagem interna de água na agricultura é a mais importante em termos de volume, simplesmente pelo fato de a atividade demandar uma maior quantidade de água (JIMENEZ et al., 2008).

Neste trabalho, por se tratar de um enfoque voltado para as indústrias, o termo reuso será utilizado, significando este da classificação mais ampla como o Reuso não potável/reciclagem interna da água, advindo de diversas ações coordenadas através da gestão de recursos hídricos na empresa. A Figura 2 apresenta uma estimativa de atividades que exercem a prática do reuso de água. Observa-se que assim como tendência mundial que a América do Sul apresenta uma prática de reuso em atividades industriais bem abaixo das atividades agrícolas na faixa de 10% e 70%, respectivamente (JIMENEZ et al., 2008)

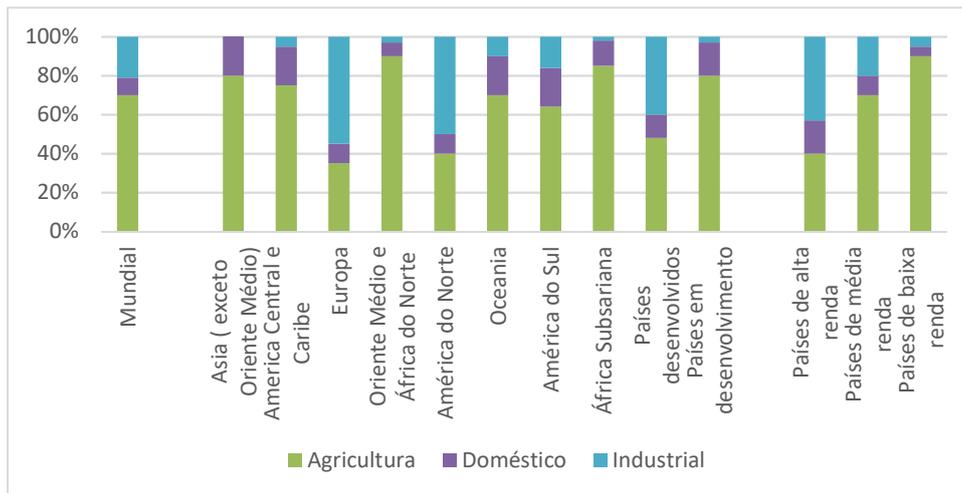


Figura 2- Tendência mundial de práticas de reúso de água
 Fonte: Jimenez et al. 2008- adaptado pelo autor

Com a política de outorga e cobrança pela utilização dos recursos hídricos no Brasil (Política Nacional de Recursos Hídricos - PNRH, Lei N° 9.433, de 8 de janeiro de 1997), o reúso de efluentes nas indústrias passou a ser um ponto positivo uma vez que além dos ganhos econômicos, as práticas sustentáveis promovem uma melhoria na imagem das empresas (MIERZWA et al., 2005).

A Figura 3 apresenta um avanço na implementação de cobrança do recurso hídrico. Atualmente, a região sudeste apresenta grande parte de suas bacias hidrográficas com essa ação implementada ou em implementação (ANA, 2016).

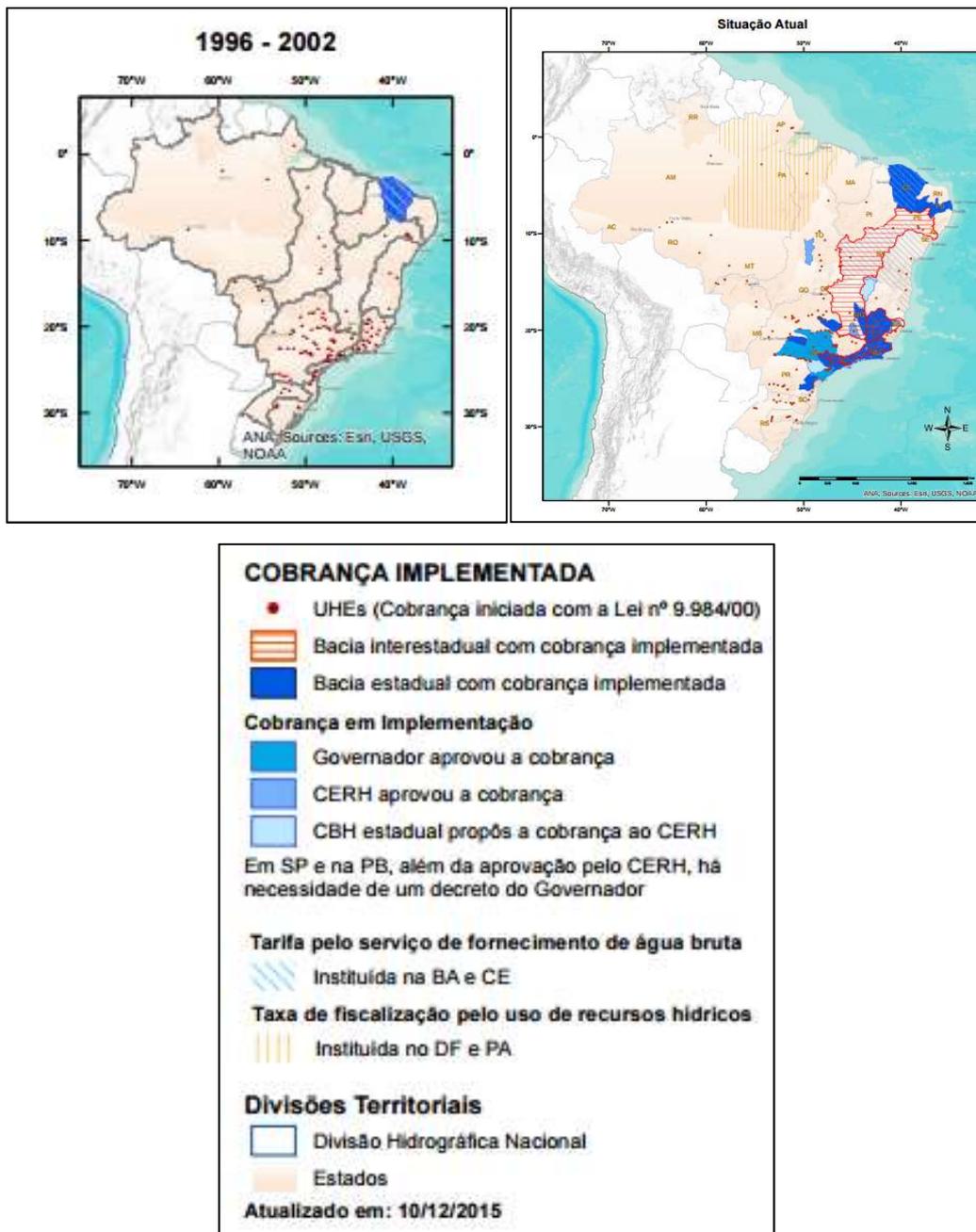


Figura 3- Avanço na implementação de cobrança pelo uso da água no Brasil.
Fonte: ANA, 2016.

As águas industriais que apresentam possibilidade de serem reutilizadas são provenientes das seguintes áreas (HESPANHOL, 2002):

- Torres de resfriamento como água de reposição;
- Caldeiras;
- Construção civil, incluindo preparação e cura de concreto, e para compactação do solo;

- Irrigação de áreas verdes de instalações industriais, lavagens de pisos e alguns tipos de peças, principalmente na indústria mecânica;
- Processos industriais.

No Brasil, a Resolução 430 do Conama de 2011, que complementa e altera a Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Entretanto, para o reuso de água nos processos, as características das águas devem ser compatíveis com as condições operacionais, cada aplicação de água industrial possui pré-requisitos quanto à qualidade de água necessária para determinado processo (KUK-KIM, 2012; VON SPERLING, 1996). De acordo com DOMINGUES et al. (2006), a água reciclada deve apresentar as características físicas e químicas compatíveis com o processo, para assegurar o controle e a eficiência da operação.

2.1.1 Água na Indústria Mineral

A água utilizada pela mineração está inserida na estatística dos 21 % da água consumida pela totalidade da indústria mundial apresentada na Figura 2. A indústria mineral está entre as maiores usuárias de água no Brasil, com diversas peculiaridades (IBRAM, 2015). De acordo com DOMINGUES et al. (2006), a viabilidade técnica e econômica de uma lavra está condicionada, com muita frequência ao adequado conhecimento do contexto hidrogeológico.

As atividades minerárias compreendem desde empreendimentos de grande porte, com elevado impacto ambiental, com modernas e eficientes gestões, até pequenos garimpeiros, que exploram minas de pequeno porte, com precários controles e planejamentos ambientais (IBRAM, 2015). Porém, independentemente do tamanho do empreendimento minerário, a indústria está operando sob um contexto global de escassez da água e sua disponibilidade limitada no ambiente natural a médio-longo prazo para fins de produção (LIU et al., 2011).

Dessa maneira, torna-se de extrema importância o reuso e a reciclagem da água, mediante a realidade de sua escassez, as limitações ambientais sobre a utilização das fontes de água,

o custo do tratamento para devolver ao meio ambiente e os elevados custos de captação desse recurso indispensável ao processo industrial (ESTEVES, 2013; LIU et al., 2011).

De acordo com SAMPAIO et al. (2010), a situação ideal é aquela com descarte zero, isto é, a otimização do processo de reciclagem que viabiliza a reutilização de toda água já usada. DOMINGUES et al. (2006) complementa que muito além de se preocupar com a utilização da água, o mais importante é a qualidade do efluente lançado no meio ambiente.

No caso do processamento de minério de ferro, a água é utilizada em todas as etapas que empregam operações de separação a úmido (gravítica, magnética, flotação, floculação). Dentre essas etapas, a flotação é a operação que mais utiliza água (DOMINGUES et al., 2006).

A prática de reuso já é realidade na atividade mineral. LIU et al. (2011) exemplificam como práticas de reuso: o uso de água salina na mineração de carvão e o uso de água tratada na etapa de cianetação no processo de lixiviação de minério de ouro e flotação de sulfetos. De acordo com a Figura 4, a recuperação/reciclagem da água de alguns processos minerais apresentam em média 85,5%, destacando a atividade de processamento de areia e do minério de ferro com 100% e 90% respectivamente no ano de 2014 (IBRAM,2015). É importante esclarecer que esses valores são determinados com base no volume de água que é lançado junto do efluente uma vez que a recuperação de 100% da água de alimentação do processo é impossível devido às perdas por evaporação, e outras perdas inerentes ao processo. Assim, uma recirculação de 100% significa que não há lançamento de efluentes líquidos. Dentre as principais fontes de água para ser reutilizada são águas provenientes das bacias de rejeito, ou resultantes dos processos de desaguamento por filtração, peneiramento ou espessamento (DOMINGUES et al., 2006; LIU et al., 2011).

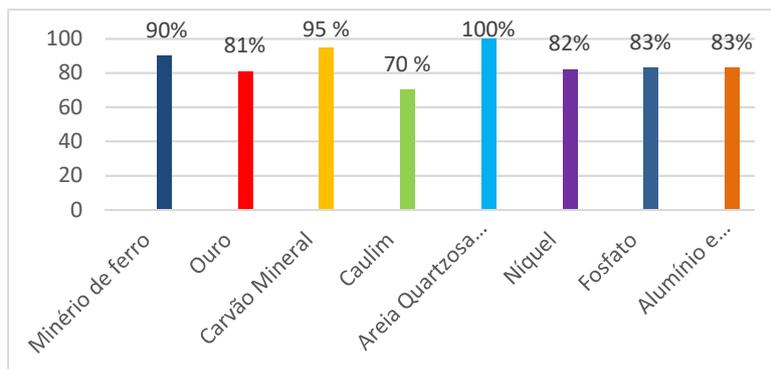


Figura 4- Índice de reciclagem/reutilização por tipologia de minérios
 Fonte: IBRAM., 2015- adaptado pelo autor.

Outros exemplos de sucesso no processo de reuso/reciclo da água é destaque nas empresas de grande porte como Anglo American e Vale. No ano de 2016, a empresa Anglo American destacou o projeto de mineração de ferro Minas-Rio (Minas Gerais) por ter atingido uma reutilização de água para a operação em torno de 63 %. Na mineração de Níquel, o reaproveitamento foi ainda maior; 80% em Niquelândia -GO e 85% em Barro Alto-GO (NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO, 2017). A mineradora Vale também apresentou para o ano de 2013 valores significativos de recirculação/reuso de água, atingindo o valor de 75 % (VALE, 2015). Para ambas as empresas, a água de reuso é proveniente das barragens, espessadores e torres de resfriamento.

Focando no minério de ferro, a flotação é uma das maiores consumidoras de água; estima-se uma quantidade média de 5 m³/h/tonelada de minério processado (MAGRIOTIS et al., 2014; SALES et al., 2013). Em 2011, a produção de minério de ferro atingiu o valor de 2,9 bilhões de toneladas e o número de depósitos com baixo teor de ferro está cada vez maior, incrementando assim a concentração por flotação. Consequentemente, é importante avaliar o volume, a origem e a qualidade da água recirculada no processo mineral (MAGRIOTIS et al., 2014).

A água utilizada nessa etapa é composta por água nova e água recirculada proveniente de espessadores e bacias de deposição de rejeito. A recirculação da própria água de flotação contendo reagentes pode não ser desejável, pois a presença de reagentes em etapas do processo pode alterar a eficiência da concentração de espécies desejadas. Dependendo do minério, o efluente gerado na flotação pode apresentar quantidades consideráveis de espécies dissolvidas provenientes da solubilização de minerais, e devido

ao nitrogênio, que apresenta um par de elétrons não compartilhados em sua camada de valência, apresentando características hidrofílica, polar, iônica (NEDER et al., 2005; POSTE et al., 2014).

As aminas primárias, representadas por R-NH₂, são provenientes das moléculas de amônia substituindo-se um hidrogênio por um radical alquil (PERES et al., 2000). Por apresentar baixa solubilidade na água, o reagente é neutralizado (parcialmente) utilizando-se ácido acético para garantir o aumento da sua solubilidade. A neutralização parcial consiste na formação do sal primário de amina em que o acetato é o radical aniônico e o grupo contendo o grupo alquil amina é o radical catiônico: [R-O-(CH₂)₃-NH₃]⁺ CH₃COO⁻ (LEJA, 1982). A Figura 6 representa a estrutura de uma eteramina.

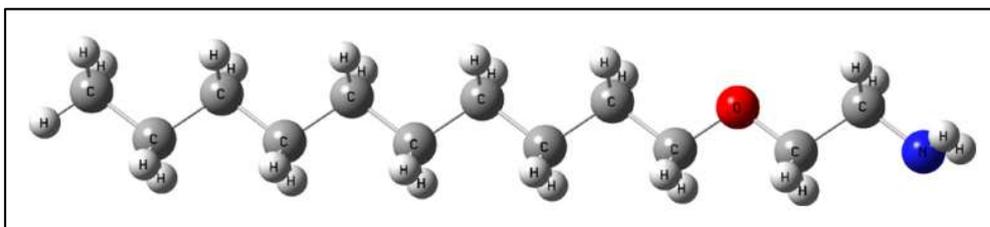


Figura 6- Estrutura da eteramina
Fonte: MAGRIOTIS et al., 2010.

No processo de flotação, a amina é adsorvida por atração eletrostática e forças de Van der Waals (interações laterais entre as cadeias carbônicas) na superfície do quartzo e ambos são parcialmente removidos do sistema na forma de bolha e lançados para a barragem de rejeitos (ARAÚJO et al., 2010). De acordo com PERES et al. (2000) dosagens na faixa de 20-200 g/t (gramas de eteraminas por tonelada de minério alimentado) são usuais, dependendo da composição do minério e da qualidade do concentrado necessário e, estima-se que uma faixa de 15.000-20.000 toneladas de amina por ano é usada no processo de concentração por flotação no Brasil (SALLES et al., 2013).

CHOCKALINGAM et al. (2003) e DEO et al. (1998) consideram que, embora os reagentes apresentem uma elevada especificidade para determinada superfície mineral e, que suas dosagens são relativamente baixas, quantidades adicionais e que não foram reagidas ficam livres e se acumulam na fase líquida que vai constituir o efluente. Além disso, essas concentrações reais não são controladas.

De acordo com DOMINGUES et al. (2006); MAGRIOTIS et al. (2014); NEDER et al. (2005) e SALES et al., (2013) as aminas são classificadas como perigosas, corrosivas e seu manuseio deve ser conduzidos com toda a segurança, conforme definido também na FISPQ (Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos) apresentada no ANEXO 1. Elas são citadas como agentes que podem impactar o meio ambiente, principalmente os organismos aquáticos, e são caracterizadas como contaminantes de toxicidade mediana. Para DEO et al. (1998), mesmo em baixas concentrações, esses reagentes se presentes em cursos d'água são tóxicos a vida aquática. Além de afetar o ambiente aquático, ANDRADE et al. (2002) e REIS (2004) afirmam que algumas aminas podem ser cancerígenas, porém, não se referindo a nenhum tipo em particular.

Uma legislação a respeito das aminas, de forma específica para a mineração, é ausente no Brasil (PERES et al., 2000) e assim permanece até o momento. Em Minas Gerais, a Deliberação Normativa Conjunta COPA/CERH-MG nº 01, de 05 de maio de 2008, estabeleceu uma concentração máxima de algumas substâncias prejudiciais contendo nitrogênio, sendo o valor de nitrato (10 mg/L) e nitrito (1 mg/L). Entretanto, a determinação específica de aminas e derivados decorrentes de sua degradação não está prevista na legislação atual. Os valores de nitritos e nitratos, de modo geral, podem e originar de outras substâncias nitrogenadas presentes em efluentes e inclusive no esgoto, de modo geral.

PERES et al. (2000) pesquisaram a respeito da legislação das aminas em algumas regiões do Mundo. Nos Estados Unidos existem normas para concentrações de certas aminas distintas das aminas utilizadas na flotação como coletores estabelecidas pelo EPA: “US Environmental Protection Agency”. Na Tabela I estão apresentados os dados. É importante enfatizar que essas aminas são mais tóxicas que as aminas empregadas na flotação.

Tabela I- concentração das aminas permitidas- EPA

Fonte: EPA (2017)

Parâmetro	Concentração ng/L de água para consumo humano	Concentração ng/L nos efluentes
N-nitrosodimetilamina	14	160000
N-nitrosodietilamina	8	12400
N-nitrosodi-n-butylamines	64	5868
N-nitrosodifenilamina	49000	161000

No Canadá não há uma legislação a respeito das aminas; o país adota os padrões definidos pelo EPA. No Reino Unido, as aminas graxas são empregadas na produção do concentrado de Silvita (KCl). Os efluentes líquidos e os rejeitos de flotação são descartados diretamente no oceano sem nenhuma norma ambiental. Desde 1º de Janeiro de 1998, a Comunidade Europeia adotou a concentração máxima de 28 mg/L como limite de NH_4^+ no efluente (PERES et al., 2000).

A amina se degrada por ação bacteriana e a biodegradação é o principal processo para o tratamento de águas residuais ao contrário de outros já utilizados como aeração, oxigenação, tratamento com permanganatos e peróxidos. Dessa maneira, são consideradas biodegradáveis segundo CHOCKALINGAM et al. (2003), aproximadamente 28 (vinte e oito) dias é o tempo necessário para a sua degradação.

Assim, o processo de biodegradação é considerado um dos processos efetivos para a remoção dos coletores orgânicos como as aminas do efluente de flotação com o propósito de reduzir sua concentração no mesmo, a fim de não comprometer a vida aquática. (POSTE et al., 2014; ARAÚJO et al., 2010; CHOCKALINGAM et al., 2003; DEO et al.; 1998).

POSTE et al. (2014) enfatizaram as aminas secundárias, terciárias e sais quaternários de amônio, compostos que não são utilizados como coletores na flotação de minério de ferro. Segundo o autor estes são os precursores da formação de compostos tóxicos incluindo

por exemplo as N-nitrosaminas, compostos bastante presentes em descargas industriais. O risco maior não são propriamente as aminas, mas o potencial para a formação de compostos tóxicos como as nitrosaminas pela reação entre as aminas e reagentes oxidantes como o nitrito.

ARAÚJO et al. (2010) avaliaram a biodegradação das eteraminas (Flotigam -EDA-3B) presentes nos efluentes de minério de ferro como uma maneira de remoção desses efluentes para manter sua concentração em níveis mais baixos no meio ambiente. Segundo os autores, concentrações elevadas de amina são prejudiciais para organismos aquáticos, no entanto, a quantificação desse valor elevado de concentração não foi identificado. A degradação foi feita utilizando a própria bactéria presente no efluente de flotação identificada como *Serratia marcescens* em escala laboratorial em que vários parâmetros foram ajustados em especial a temperatura para garantir o melhor desempenho das bactérias. Os resultados mostraram que em 10 dias houve uma redução de 75% da amina presente no efluente e, após 40 dias a concentração da amina passou de 29,3 mg/L (concentração de amina na barragem de rejeito) para 1,37 mg/L. A técnica utilizada foi espectrometria do infravermelho.

CHOCKALINGAM et al. (2003) e DEO et al. (1998) avaliaram a biodegradação de coletores usados na flotação de diversos minérios como oleato de sódio, xantatos, eteraminas que ficam presentes nos efluentes. Resultados comprovam a biodegradação dos coletores sob condições específicas apresentando o oleato a maior degradação.

No entanto, devido ao processo de assoreamento, desastres com a possibilidade de rompimento de barragens, como o corrido recentemente com a Barragem do Fundão-Mariana-MG, podem tornar o tempo de permanência das eteraminas insuficiente para sua degradação, o que é um eminente risco para o meio ambiente. (MAGRIOTIS et al., 2014).

O desastre ocorrido em 5 de novembro de 2015, em que a barragem de Fundão, localizada na unidade industrial de Germano, no subdistrito de Bento Rodrigues, no Município de Mariana, na Região Central de Minas Gerais, se rompeu, causou uma enxurrada de lama e rejeitos de mineração que provocou a destruição do subdistrito, deixou 17 mortos, mais de 600 pessoas desabrigadas e desalojadas, milhares de pessoas sem água e gerou graves

danos ambientais e socioeconômicos a toda a Bacia do Rio Doce. É considerado o maior desastre ambiental do Brasil e o maior do mundo envolvendo barragens de rejeito, com efeitos que serão sentidos ao longo dos anos. Dados da qualidade da água quanto a quantidade de eteraminas não foram avaliados. Somente arsênio, cádmio, chumbo, cromo, mercúrio total, níquel, cobre dissolvido, ferro dissolvido, manganês, alumínio foram monitorados da calha do Rio Doce, segundo dados da Secretaria de estado de desenvolvimento regional, política urbana e gestão metropolitana (2016).

A eliminação das aminas dos efluentes de flotação não está relacionada somente a questão da preservação ambiental, mas, também, na possibilidade do reciclo da água dentro da unidade operacional (MAGRIOTIS et al., 2010; SALES et al., 2013). A recuperação da amina residual contida no efluente pode ser interessante no sentido de economia de reagente, portanto, o processo de eliminação da amina não pode ser a biodegradação, (BATISTELI et al., 2008; LEAL, 2010; REIS, 2004 e SILVA, 2009).

2.2 ADSORÇÃO

Dentre os processos que hoje são utilizados no tratamento de água a adsorção é o processo avaliado nesse presente estudo.

2.2.1 Princípios do processo

Segundo LEJA (1982) a adsorção foi entendida pelos pesquisadores no início da década de 70 e é definida como um processo de concentração de uma espécie química *i* na região interfacial que separa duas fases devido à um não balanceamento de forças. Essa espécie *i* pode ser carregada ou não carregada, polar ou apolar, monoatômica ou poliatômica. DABROWSKI (1999) complementa que a adsorção é baseada na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de uma reação química, implicando em um contato íntimo entre duas fases entre as quais os constituintes se distribuem diferentemente.

É um processo que faz parte do mecanismo de sorção. De acordo com INGLEZAKIS et al. (2006) o termo "sorção" é utilizado para descrever todos os tipos de captura de uma

substância em meio líquido ou gasoso para a superfície externa de sólidos e líquidos, bem como para a superfície interna de sólidos porosos ou líquidos.

GREG et al. (1982), definem que em se tratando da adsorção na interface sólido-líquido, os principais elementos da adsorção são o fluido, a superfície (normalmente um sólido poroso) e os componentes retidos pela superfície. O adsorvente é o sólido no qual ocorre o processo de adsorção, o fluido em contato com o adsorvente é denominado de adsorvato e a fase constituída pelos componentes retidos pelo adsorvente chama-se adsorvato conforme representado pela Figura 7.

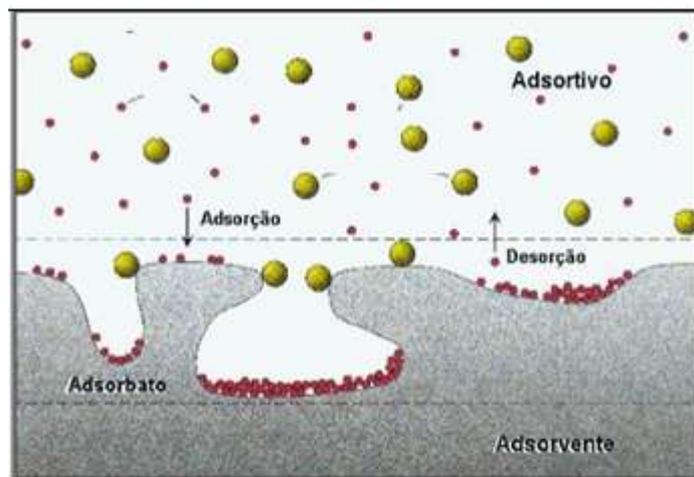


Figura 7- Elementos de adsorção
Fonte: Nóbrega, 2001- adaptado pelo autor

De acordo com as forças envolvidas, a adsorção pode ser classificada em adsorção física e adsorção química (ADSOM e GAST, 1997; ATKINS et al., 2008). A Tabela II apresenta um quadro comparativo entre as duas categorias mencionadas.

Tabela II- Características das adsorções física e química
 Fonte: Adaptados de Altinisik et al. (2010); Rabockai, (1979); Ruthven, (1984).

Adsorção Física	Adsorção Química
Forças de van der Waals	Forças comparáveis a ligações químicas
Calor de adsorção inferior a 20 Kcal/mol	Calor de adsorção 80 -400 kcal/mol
Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente	Quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente
Especificidade Baixa	Especificidade elevada
Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato	A adsorção pode ocorrer também em temperaturas elevadas
Energia de ativação baixa	Energia de ativação pode ser elevada
Adsorção possível em multicamadas	Adsorção no máximo em monocamadas
Dessorção fácil	Dessorção pode ser difícil, ou pode ser acompanhada de transformações químicas.

Para RUTHVEN (1984), os processos de separação por adsorção dependem mais da adsorção física do que da adsorção química, apesar de que em algumas ocasiões os dois tipos podem ocorrer simultaneamente (GUELFY et al., 2007). A adsorção física é um fenômeno superficial, em que as moléculas da fase fluida são reversivelmente retidas na superfície de um sólido (adsorvente) por forças de Van der Waals ou seja: pela atração entre dipolos permanentes ou induzidos, sem alteração dos orbitais atômicos ou moleculares das espécies comprometidas, ou por atração eletrostática, formando uma camada (monocamada) ou multicamadas de moléculas em toda superfície do adsorvente, sendo caracterizada como não localizada, estabelecendo um equilíbrio entre o fluido que se adsorve e o que permanece na fase fluida (ADSOM e GAST, 1997; DABROWSKI, 1999; DROGUETT, 1983). De acordo com MOUSAVI et al. (2010), as forças de Van der Waals são muito fracas unitariamente e atuam apenas quando as moléculas estão bem próximas umas das outras. Termodinamicamente, a energia produzida pela fisissorção é da mesma ordem da entalpia de condensação e a reação é exotérmica ($\Delta H < 0$) (DROGUETT, 1983; RUTHVEN, 1984), porém existem exceções que serão relatadas posteriormente.

De acordo com ADSOM e GAST (1997) e DABROWSKI (1999), na adsorção química há o envolvimento de interações químicas entre o fluido adsorvido e o sólido adsorvente, havendo transferência de elétrons, equivalente à formação de ligações químicas entre o adsorvato e a superfície do sólido, bem mais forte do que a ligação de Van der Waals. Assim, o processo se torna irreversível e a dificuldade de uma regeneração do adsorvente

torna-se maior. Ao contrário da adsorção física, a quimissorção é localizada, ocorrendo nos centros ativos do adsorvente, o que impede a movimentação do adsorvato na superfície ou na interface do adsorvente (DROGUETT, 1983). Termodinamicamente, a entalpia de adsorção química é muito maior que a adsorção física e, salvo algumas exceções, a reação de adsorção é exotérmica. (DROGUETT, 1983). É um processo atrativo, pois pode se apresentar como um método eficaz, econômico, com alta seletividade em nível molecular além de um baixo consumo energético em relação aos demais processos de concentração (MOUSAVI et al., 2010; RUBÍN et al., 2010; RUTHVEN, 1984).

2.2.2 Isotermas de adsorção

Quando um adsorvente está em contato com um fluido que apresenta uma determinada composição, a adsorção se inicia e, após um determinado tempo o sistema entra em equilíbrio. Nessa situação, a relação entre a quantidade do componente adsorvido na superfície do adsorvente e a concentração do adsorvato em equilíbrio na solução a uma determinada temperatura, é denominada isoterma de adsorção representada pela Figura 8 (SUZUKI, 1990).

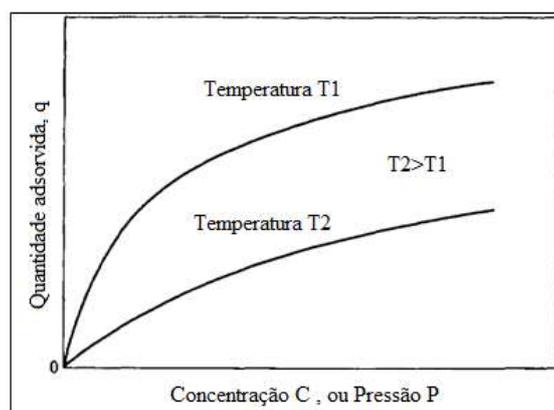


Figura 8- Representação de isotermas de adsorção à temperatura constante
Fonte: Suzuki, 1990. – Adaptado pelo autor

Segundo DABROWSKI (1999), a construção das isotermas de adsorção é uma fonte de informação fundamental para o entendimento da adsorção. ALTINISIK et al. (2010) complementa que as isotermas indicam como as moléculas do adsorvato se distribuem

entre a fase aquosa e a fase sólida quando o processo de adsorção atinge o estado de equilíbrio. Além disso, PINTO (2010) afirma que o conhecimento da natureza dessa interação é essencial para um uso mais eficiente, pois fornece informações sobre o mecanismo da adsorção. Elas podem indicar:

- Como o adsorvente efetivamente adsorverá o soluto e se a purificação requerida pode ser obtida;
- Uma estimativa da quantidade máxima de soluto que o adsorvente adsorverá.

Para o caso de adsorção de líquidos, não é conveniente expressar as isotermas em função da pressão uma vez que os líquidos podem ser considerados incompressíveis (SMITH et al., 2006). Assim, em um sistema sólido-líquido as isotermas de adsorção representam a quantidade adsorvida de uma espécie (x) por unidade de massa de adsorvente e em função da sua concentração na fase líquida em equilíbrio com a fase adsorvida, a uma temperatura constante.

GREG et al. (1982) apresentam as isotermas em fase líquida definidas por Giles e colaboradores divididas em 4 (quatro) tipos principais representados por “S”, “L”, “H” e “C”, sendo que cada grupo apresenta também uma subdivisão como representada pela Figura 9.

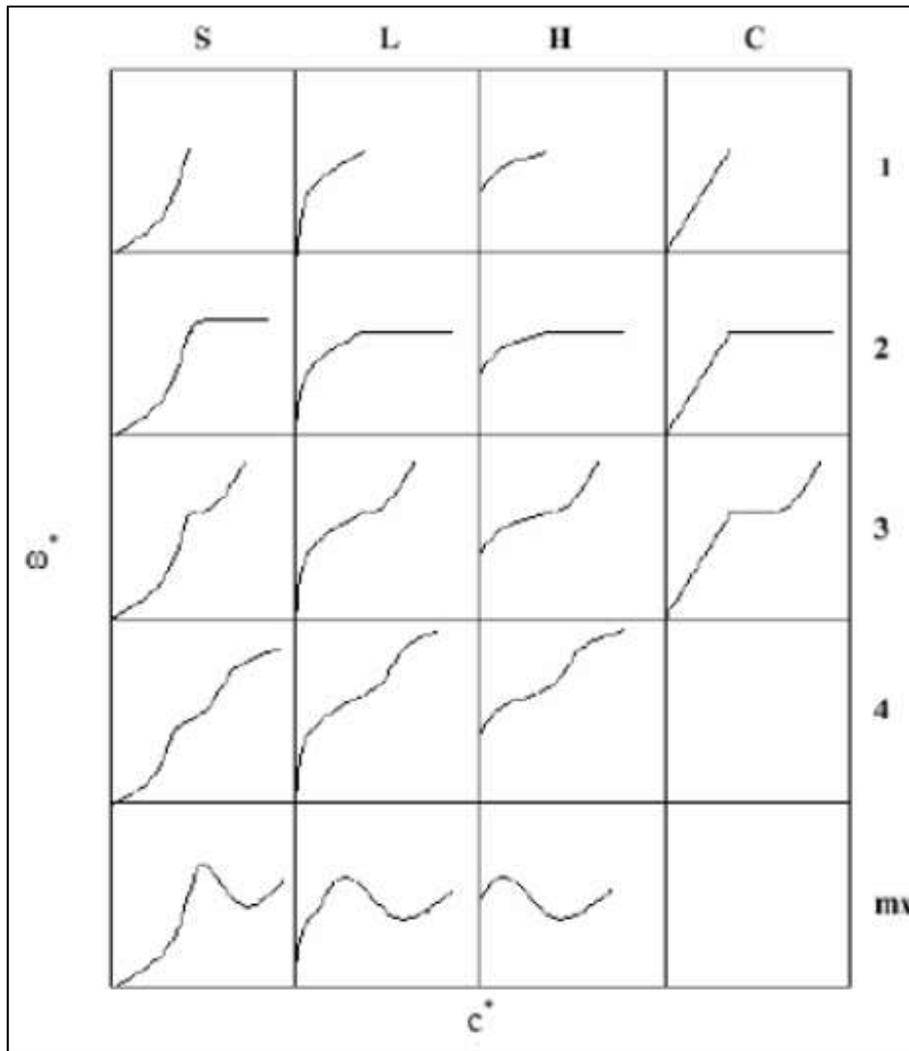


Figura 9- Representação dos grupos de isothermas de adsorção em fase líquida.
 Fonte: GREG et al. (1982).

- Isothermas tipo “S” – Sigmoidal: apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente indicando que a adsorção inicial é baixa mas aumenta à medida que o número de moléculas adsorvidas aumentam. (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015).
- Isotherma tipo “L”- Langmuir: possui inclinação não linear e côncava. Há uma diminuição dos sítios ativos de adsorção quando a concentração da solução aumenta (RUTHVEN, 1984). A curva L4 representa a adsorção em multicamadas. Inicialmente a curva é côncava ao eixo da concentração: grandes quantidades podem ser adsorvidas em baixas concentrações de soluto. O ponto de inflexão na isoterma corresponde a conclusão da monocamada. A partir desse ponto, a

adsorção prossegue em multicamadas, porém em menor intensidade devido às menores forças de interação adsorvente-adsorvato (RUTHVEN, 1984; THOMMES et al., 2015).

- Isotherma tipo “H”- *High Affinity*- É um caso particular da isoterma tipo “L” sendo observada quando o adsorvente possui alta afinidade pelo adsorvato (RUTHVEN, 1984, THOMMES et al., 2015).
- Isotherma tipo “C”- *Constant partition*: Corresponde a uma partição constante do soluto entre a solução e o adsorvente, gerando uma curva de aspecto linear (RUTHVEN, 1984, THOMMES et al., 2015).

Existem modelos de isothermas que podem ser representadas por equações simples, que relacionam diretamente a quantidade adsorvida em função da concentração do adsorvato no equilíbrio. Dentre os modelos existentes serão detalhados os modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson.

- Langmuir (ADSOM e GAST 1997; RUTHVEN, 1984).

Modelo teórico e ideal, considera que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, é válida para a adsorção química. Tem como pressupostos:

1. As moléculas são adsorvidas em um número fixo e finito de sítios na superfície homogênea do adsorvente;
2. Cada sítio pode adsorver apenas 1 (uma) molécula;
3. Os sítios são energeticamente idênticos;
4. Não existe interação entre as moléculas adsorvidas em sítios vizinhos.

A partir dessas considerações a equação 1, extensivamente empregada na literatura, representa a forma da isoterma de Langmuir aplicada em líquidos:

$$q_e = \frac{q_m \cdot b_L \cdot C_{eq}}{1 + b_L \cdot C_{eq}} \quad \text{Equação 1}$$

Em que:

q_e : Quantidade adsorvida por grama de adsorvente no equilíbrio (mg/g);

q_m : Constante que representa a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

b_L : Parâmetro de afinidade (L/mg);

C_{eq} : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

De acordo com ERDEM et al. (2006) e RUTHVEN et al. (1984) os parâmetros (b_L e q_m) são parâmetros de Langmuir e estão relacionados com a natureza do adsorvente e podem ser usados para comparar o desempenho da adsorção de diferentes adsorventes. A variável q_m está relacionada com a constante de equilíbrio de Langmuir por meio da equação 2:

$$K_L = q_m \cdot b_L \quad \text{Equação 2}$$

K_L : Constante de equilíbrio do sistema.

Por meio da linearização e de artifícios matemáticos, a equação 2 apresenta a forma expressa pela Equação 3:

$$\frac{C_{eq}}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b_L} + \frac{1}{q_m} \cdot C_{eq} \quad \text{Equação 3}$$

Dessa maneira, através da construção de uma reta do tipo $Y = aX + b$ define-se o coeficiente linear, o inverso do produto das constantes, e o coeficiente angular que é o inverso da variável q_m , a variável dependente C_{eq}/q_e e a variável independente C_{eq} .

Um outro fator derivado do modelo de Langmuir é denominado fator de separação (R_L) que permite avaliar a forma da isoterma e prever a viabilidade de um processo em particular, conforme apresentado pela equação 4, em que o valor do fator de separação

(R_L) apresenta o tipo de isoterma conforme apresentado pela Tabela III. Essas isotermas são identificadas na Figura 10 (Mc CABE et al., 2004).

- Linear: a quantidade de adsorvato adsorvida/massa de adsorvente é proporcional à concentração no equilíbrio do adsorvato em solução.
- Irreversível: a quantidade de adsorvato adsorvida/massa de adsorvente é independente da concentração de equilíbrio.
- Favorável e Fortemente favorável: a quantidade de adsorvato adsorvida/massa de adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida
- Desfavorável: a adsorção não é favorável.

$$R_L = \frac{1}{1 + C_0 \cdot q_m}$$

Equação 4

C_0 = concentração inicial do soluto.

Tabela III- Relação do fator de separação R_L
 Fonte: SALLEH et al. 2011

Fator de separação	Tipo de isoterma
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

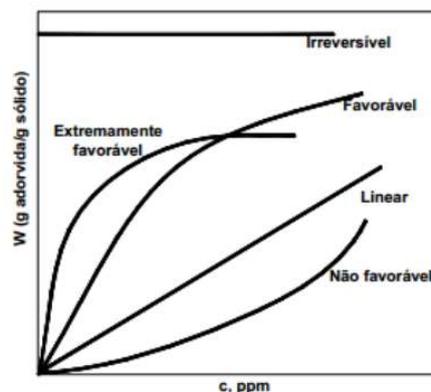


Figura 10- Representação das formas das isotermas
 Fonte: Mc CABE et al., 2004-adaptada pelo autor

- Modelo de Freundlich (ADSOM e GAST 1997, RUTHVEN, 1984)

A isoterma empírica de Freundlich, ao contrário da isoterma de Langmuir, descreve um sistema não ideal, supondo uma superfície heterogênea, admitindo uma distribuição logarítmica de sítios ativos, que constitui um tratamento válido quando não existe interação apreciável entre as moléculas de adsorvato. Além disso, não prevê a saturação do adsorvente e, assim, o modelo permite a existência de uma cobertura superficial incompleta. A equação 5 representa a equação geral que representa isoterma de Freundlich

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

q_e : Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L).

K_f : Constante de Freundlich relacionado à capacidade de adsorção ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{1/n}$).

n : Parâmetro empírico relacionado à intensidade da adsorção. Para $1 < n < 10$, o sistema apresenta adsorção favorável.

Através dos artifícios matemáticos e da linearização, a isoterma de Freundlich apresenta a seguinte forma, conforme a equação 6:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad \text{Equação 6}$$

Dessa maneira, através da obtenção de uma reta do tipo $Y=aX+b$ define-se o coeficiente linear que é o logaritmo de K_f , coeficiente angular que é o inverso da variável n , a variável dependente $\ln q_e$ e a variável independente $\ln C_{eq}$.

- SIPS (SIPS, 1948; VIEIRA et al., 2012)

A isoterma de Sips, desenvolvida por Robert Sips, também conhecida como isoterma de Langmuir e Freundlich, apresenta um comportamento de ambos os modelos: quando há baixas concentrações do adsorvato, o modelo assume a forma de Freundlich e, em altas concentrações, segue a forma de Langmuir ou seja; adsorção em monocamada. A equação 7 apresenta a equação referente ao modelo Sips:

$$q_e = q_m \left(\frac{(K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}}{1 + (K_{LF} \cdot C_e)^{n_{LF}}} \right) \quad \text{Equação 7}$$

q_e : Quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

q_m : Constante que representa a quantidade máxima adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

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

n_{LF} : Parâmetro de heterogeneidade, tipicamente localizado entre 0 e 1. Se $n = 1$ significa que o sistema é homogêneo, igualando-se ao modelo de Langmuir, e, $n < 1$ representa aumento da heterogeneidade. Os três parâmetros (q_m , K_{LF} , n_{LF}) desta equação são determinados a partir da análise de regressão não-linear.

- Modelo de Redlich-Peterson (FEBRIANTO et al., 2009)

A equação de Redlich- Peterson se aplica a processos de adsorção em amplas faixas de concentração e a sistemas homogêneos e heterogêneos. É um modelo empírico que reúne características dos modelos de Langmuir e Freudlich. A equação 8 apresenta o modelo Redlich-Peterson:

$$q_e = \left(\frac{K_{PR} \cdot C_e}{1 + a_{PR} \cdot C_e^\beta} \right) \quad \text{Equação 8}$$

q_e : quantidade adsorvida por grama de adsorvente (mg/g);

C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

β : parâmetro de Redlich-Peterson. ($\beta \rightarrow 1$: assume forma do modelo de Freundlich; $\beta \rightarrow 0$: assume forma de Langmuir em altas concentrações.);

a_{RP} , K_{PR} : parâmetro de Redlich-Peterson.

2.2.3 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve as etapas de reação no tempo necessário para se atingir o equilíbrio. De acordo com MOUSAVI et al. (2010), a cinética de adsorção é uma importante característica que define a eficiência de adsorção.

O desenvolvimento de modelos matemáticos para a descrição da cinética do processo de adsorção, em geral, parte das seguintes hipóteses (SONTHEIMER et al., 1988):

- O processo de adsorção ocorre sob condições isotérmicas e é um processo reversível;
- O mecanismo de transferência de massa na camada limite que circunda o adsorvente e em seu interior, podem ser descritos por meio de processos difusivos;
- A etapa de adsorção propriamente dita é assumida como sendo muito mais rápida, quando comparada aos mecanismos de transporte interpartículas e intrapartículas;
- A partícula do adsorvente é esférica e isotrópica;
- A fase líquida, no entorno do adsorvente, é assumida ser completamente misturada.

Para MOUSAVI et al. (2010), a equação de Lagergren, datada de 1898, é uma das mais usadas no processo de adsorção de um soluto de uma solução líquida. Ela é representada pelo modelo de pseudo 1ª ordem, de acordo com a equação 8, na forma linearizada.

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \text{Log}(q_e) - \frac{Kt}{2,203} \quad \text{Equação 8}$$

Em que:

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio em uma temperatura fixa (mg/g);

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g);

K: Constante cinética (min^{-1}).

t: Tempo (min)

Outra equação que também descreve processos de adsorção é a pseudo 2ª ordem descrita pela forma linearizada, na equação 9. Essa equação descreve bem a cinética de quimissorção segundo WABAIDUR et al. (2017).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Equação 9}$$

Em que:

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio em uma temperatura fixa (mg/g);

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido no tempo t (mg/g);

K_2 : Constante cinética de segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

2.2.4 Termodinâmica de adsorção

De acordo com ALTINISK et al. (2010), ao se analisar o processo de adsorção a partir da termodinâmica, deve-se levar em consideração a determinação da entalpia de adsorção (ΔH), energia livre de Gibbs (ΔG) e entropia (ΔS). Os valores da energia livre de Gibbs padrão (ΔG°) podem ser determinados pelas equações 10 e 11 (SMITH et al., 2006).

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad \text{Equação 10}$$

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad \text{Equação 11}$$

Em que:

R: Constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$);

T: Temperatura absoluta do sistema (K);

K_d : Coeficiente de distribuição na adsorção;

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por L de solução no equilíbrio (mg/l);

c_e : Concentração no equilíbrio (mg/l).

A variação de entalpia padrão (ΔH°) é obtida a partir da equação 12, que representa a equação de Van't Hoff. (SMITH et al, 2006).

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta S^{\circ}}{R} \quad \text{Equação 12}$$

Através do gráfico $\ln K \times 1/T$, os valores de ΔH° e ΔS° podem ser determinados. Valores negativos de energia de Gibbs padrão indicam uma espontaneidade da adsorção e, seu valor absoluto pode definir o tipo de adsorção. Normalmente, a adsorção química apresenta energia na faixa de 80-400 KJ/mol enquanto a adsorção física apresenta uma variação de 0 a 20 KJ/mol (ALTINISIK et al., 2010).

2.2.5 Fatores que afetam a adsorção

Alguns fatores influenciam no grau de adsorção de um composto sobre uma superfície. Dentre eles se destacam:

- Temperatura

De acordo com COONEY (1999), de uma forma geral, a elevação da temperatura reduz a capacidade de adsorção devido ao aumento da energia vibracional, o que pode gerar o

fenômeno contrário: dessorção. Como explicado no item 2.2.1, DROGUETT (1983) complementa que tanto a adsorção física quanto adsorção química são usualmente exotérmicas, ou seja, a diminuição da temperatura favorece a adsorção conforme demonstrado por exemplo, nos trabalhos de BABEL et al. (2003) e DEMIR et al. (2008).

No entanto, como destacado no trabalho de WANG et al. (2006) o aumento da temperatura favoreceu a adsorção de corante violeta cristal em carvão ativado. ALTINISIK et al. (2010) verificou que o aumento da temperatura de 15°C para 35°C favoreceu a adsorção do corante malaquita verde na bucha vegetal e MOUSAVI et al. (2010) verificaram que o aumento da temperatura favoreceu ao aumento de adsorção de Pb^{2+} pelas cinzas de pneu. Segundo esses autores, o aumento da temperatura favoreceu o aumento de sítios para adsorção devido à quebra de ligações do adsorvente. Nessas situações, a variação de entropia foi positiva ($\Delta S > 0$) e, conseqüentemente a variação de entalpia foi positiva ($\Delta H > 0$).

- Natureza do adsorvivo

O fluido tem como principal função a formação da interface, sendo a sua natureza de extrema importância uma vez que o mesmo não pode competir com o adsorvente pelo soluto. Um exemplo ilustrativo seria a adsorção de um soluto orgânico presente em um solvente orgânico e o mesmo presente em solução aquosa. O grau de adsorção do primeiro é menor que do segundo (COONEY, 1999).

- pH

No caso de remoção de compostos iônicos presentes em solução aquosa, a adsorção depende do pH da solução uma vez que esta variável afeta a carga superficial dos adsorventes, o grau de ionização e a especiação e formação de complexos do adsorvato (SWAMINATHAN et al., 2005). MOUSAVI et al. (2010) avaliaram o efeito da variação do pH da solução entre 2-6 para a adsorção do Pb^{2+} utilizando como adsorvente cinzas de borracha. Essa variação do pH afetou tanto os adsorvatos presentes, quanto a carga elétrica da superfície do adsorvente.

- Natureza do adsorvente

Uma das etapas do desenvolvimento de um processo de separação por adsorção é a escolha do adsorvente adequado ao processo em estudo. De acordo RUTHVEN (1984), a seletividade em conjunto com a capacidade e vida útil do adsorvente são importantes variáveis para se avaliar o potencial econômico do uso da adsorção como um processo de separação.

De maneira geral os adsorventes são classificados em função da sua estrutura porosa e também em relação a sua polaridade (GREG et al.,1982). De acordo com o tamanho de poros (d_p) representados pela Figura 11, por definição da IUPAC- União Internacional de Química Pura e Aplicada, os adsorventes são classificados em:

- Macroporos: $d_p > 50 \text{ nm}$;
- Mesoporos: $50 \text{ nm} \geq d_p > 2 \text{ nm}$;
- Microporos: $d_p \leq 2,0 \text{ nm}$.

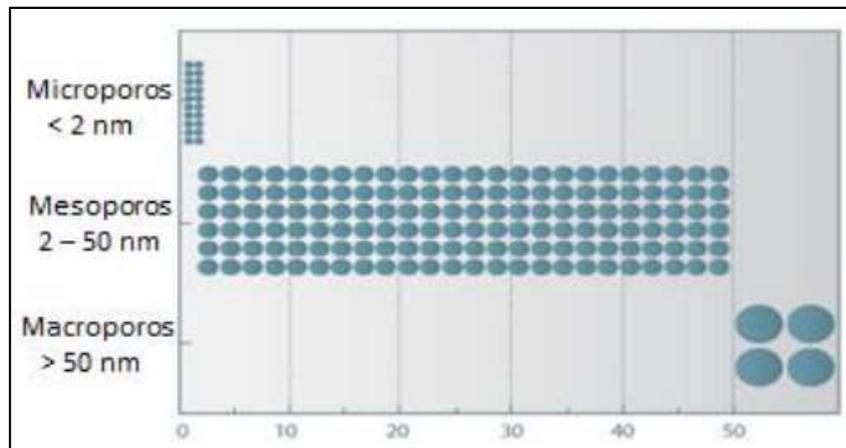


Figura 11- Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC.
Fonte: Portal da Engenharia Química

O tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente (RODRIGUES, 2004). De acordo com RUTHVEN (1984) o fator para uma capacidade adsorvativa adequada se restringe na escolha do adsorvente que apresenta microporos com diâmetros de poucos Å (Angstroms) a poucas dezenas de Å. Além do tamanho, o número total de poros, sua forma, e tipos de sítios ativos determinam a

capacidade de adsorção e mesmo a taxa de adsorção dinâmica do material (INGLEZAKIS et al., 2006).

De acordo com CURBELO (2002), nos microporos as moléculas não escapam do campo de força da superfície sólida, considerando assim que todas as moléculas se encontram na fase adsorvida. Os mesoporos contribuem para a capacidade adsortiva, porém, seu principal papel é atuar como canais para fornecer acesso aos microporos. Os macroporos pouco contribuem para a capacidade adsortiva. Sua principal função é facilitar o transporte das substâncias ao longo dos adsorventes até os sítios, propriamente ditos.

Em relação a polaridade os adsorventes são classificados em polares ou hidrofílicos e apolares ou hidrofóbicos. De uma maneira geral pode-se definir que adsorventes hidrofílicos ou polares são empregados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidos. Em contrapartida, adsorventes apolares ou hidrofóbicos são empregados para adsorver substâncias menos polares que o fluido no qual estão contidos (BRANDÃO, 2006).

De acordo com OLIVEIRA (2007), qualquer sólido apresenta alguma tendência em reter espécies em sua superfície, mas apenas alguns apresentam seletividade em relação aos diferentes solutos. Essa adsorção resulta da existência de sítios ativos responsáveis pela retenção do soluto, os quais variam de acordo com a natureza do sorvente. Os grupos mais comumente encontrados são carboxílicos, fosfatos, sulfatos, aminos e grupos hidroxila (FEBRIANTO et al., 2009).

As características principais que um adsorvente deve possuir para ser utilizado no processo de adsorção de acordo com BRANDÃO (2006) e ADEBAJO et al. (2003) incluem:

- Alta capacidade de adsorção, que é dependente da área superficial específica do sólido, que implica em uma estrutura altamente porosa constituída de microporos/mesoporos (CURBELO, 2002) e do tipo de superfície, que pode ser alterada através de tratamentos superficiais (FINGAS,2001 apud FERREIRA,

2009): oleofílica/hidrofóbica com atração por moléculas apolares e polar/hidrofílica- apresenta componentes polares como o grupo hidroxila (-OH).

- Alta seletividade.
- Capacidade de retenção do adsorvato.
- Biodegradabilidade.
- Estabilidade e resistência química e mecânica.

2.2.6 Adsorção de aminas primárias

MAGRIOTIS et al. (2010) avaliaram a adsorção de eteraminas contidas no efluente de flotação de minério de ferro utilizando a caulinita como adsorvente, silicato bastante abundante e de baixo custo. Foram avaliadas 3 (três) tipos de espécies branca, rosa e amarela. De acordo com os estudos, para uma concentração inicial de eteramina de 200 mg/L, pH 10, tempo de equilíbrio de 30 minutos e temperatura ambiente não especificada, os resultados encontrados foram de 77%, 80% e 69% de remoção das eteraminas para a caulinita branca, rosa e amarela respectivamente.

A adsorção de caráter eletrostático é bastante influenciada pelo pH do sistema, havendo usualmente um declínio quando houver uma redução do mesmo. A determinação do pH 10 foi definida levando em consideração a dissociação em água da eteramina em função do pH. A dissociação é uma das propriedades das aminas, sendo ela controlada pelo pH do sistema, favorecendo a predominância da espécie iônica ou da espécie molecular. (PAPINI et al., 2001). O diagrama de especiação representado pela Figura 12 demonstra que em valores abaixo de pH 10 a concentração da espécie iônica é predominante enquanto que em pH acima de 10 a espécie molecular é predominante. Em pH 10, valor correspondente ao pKa, a adsorção é mais elevada devido à formação de complexos iônico-molecular (MAGRIOTS et al., 2014). A coexistência na forma molecular e iônica reduz a repulsão eletrostática entre os grupos catiônicos, contribuindo para uma maior densidade de adsorção e maiores interações de van der Waals entre as cadeias catiônicas (FERNANDES, 2017; MHONDE, 2016). Essa explicação é demonstrada na Figura 13.

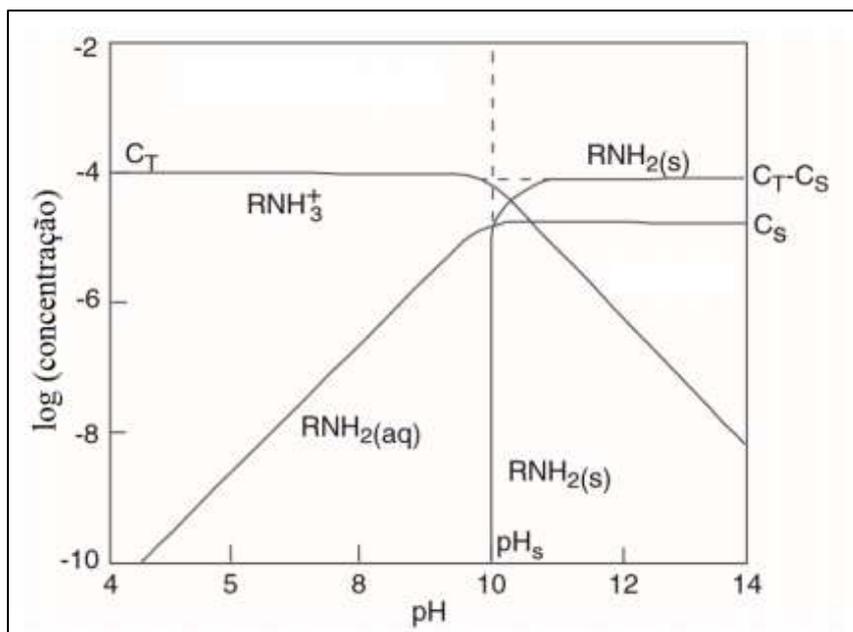


Figura 12- Diagrama de dissociação da eteramina em função do pH.
 Fonte: FUERSTENAU et al., 1985.

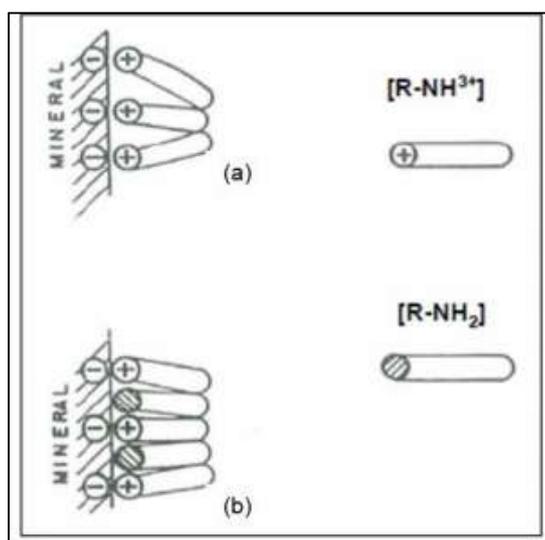


Figura 13- Esquema a) adsorção na forma iônica b) adsorção na forma iônica-molecular.
 Fonte: FERNANDES, 2017.

SALES et al. (2013) avaliaram o uso da caulinita como adsorvente na remoção da eteramina. Foram avaliadas caulinitas *in natura* (CN), submetidas a um tratamento térmico (CT) e também um tratamento químico utilizando HCl (CA) e também peróxido de sódio (CP). Segundo os autores a presença da carga permanentemente negativa acima de pH 2 conforme apresentado no gráfico Potencial Zeta (mV) x pH (Figura 14) significa que ela pode ser usada para a remoção de componentes com carga positiva como é o caso das eteraminas na forma iônica.

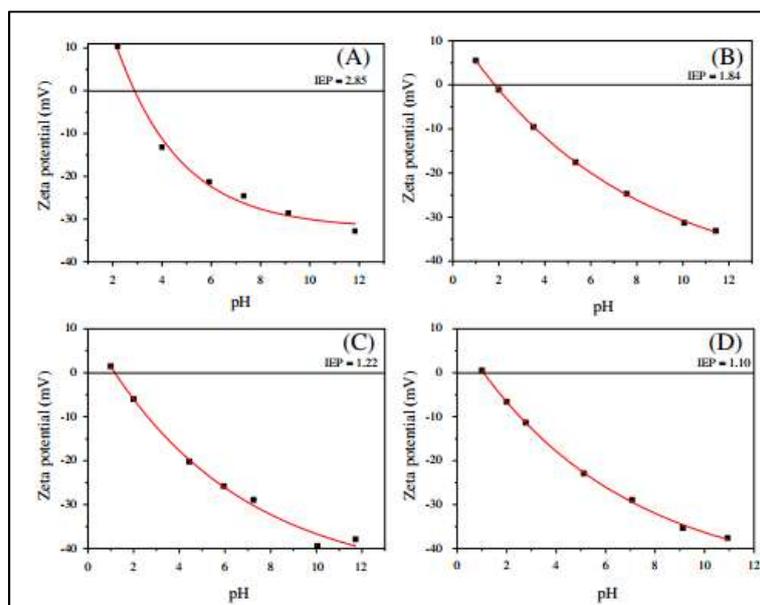


Figura 14- Gráficos de potencial zeta para as caulinitas A) CN, B) CA, C) CT, D) CP.
Fonte: Sales et al., 2013.

Através dos tratamentos térmico e químico obteve-se uma remoção de eteramina de 27 mg/g, 29 mg/g, 34 mg/g e 59 mg/g utilizando respectivamente a ação térmica, o ácido clorídrico, amostra natural e o peróxido nas condições de alimentação de 200 mg/l e pH do sistema igual a 10.

MAGRIOTIS et al. (2014) compararam a remoção de eteramina pelos adsorventes caulinita, carvão ativado e zeólita nas seguintes condições: concentração inicial de eteramina 200 mg/L, pH 10, e tempo de equilíbrio de trinta minutos. Resultados apresentaram uma remoção de eteramina de 80%, 96% e 98% para caulinita, carvão ativado e zeólita concluindo que, quando o adsorvente apresenta área superficial específica mais baixa dentre os adsorventes utilizados, como é o caso da caulinita (34,3 m²/g), há uma menor quantidade de sítios ativos para a ocorrência da adsorção, podendo afirmar que a interação eletrostática adsorvente-adsorvato influencia significativamente o processo de adsorção pela caulinita.

Os resultados apresentados pelos 3 (três) trabalhos MAGRIOTIS et al. (2010); SALES et al. (2013) e MAGRIOTIS et al. (2014), demonstram que o efluente tradicional e o tratamento para reciclo de água envolvendo somente a separação sólido/líquido e controle de pH não é mais suficiente. Atualmente, as técnicas de processamento estão se

aprimorando, sofrendo modificações para compensar os baixos teores dos depósitos e manter as especificações finais de mercado. Por essa razão, existe um aumento de compostos orgânicos sendo adicionados aos já existentes no efluente e que devem ser removidos. Estudos sobre a toxicidade de reagentes e sua biodegradabilidade precisam ser estimulados, visando-se obter respostas sobre potenciais impactos ambientais.

2.3 TIPOS DE ADSORVENTES

De acordo com a literatura, os seguintes adsorventes são utilizados na prática e/ou fonte de pesquisas:

- Carvão ativado: derivado a partir do carvão mineral, este mineral orgânico é hoje o mais utilizado no processo de adsorção para tratamento de efluentes devido à grande afinidade por substâncias orgânicas (BABEL et al., 2003; CURBELO, 2002 e DEMIR et al., 2008), além de ser um material poroso e com uma extensa área superficial (SUN et al., 1998) como apresentado na Tabela IV. Apresenta adsorção eficiente de substâncias perigosas que são pouco solúveis em água e de alto peso molecular, tais como o xileno, naftaleno, ciclohexano, benzeno e hidrocarbonetos clorados (SCHEER, 2002). O ponto negativo encontra-se no custo elevado de sua obtenção e de regeneração (DEMIR et al., 2008; GONG et al., 2006; OLIVEIRA, 2007; PITSARI et al., 2013 e SANTOS et al., 2007)

Tabela IV- Propriedades típicas do carvão ativado originado do carvão mineral
Fonte: Ruthven, (1984).

Caracterização	Microporo	Mesoporo	Macroporo
Diâmetro (Å)	<20	20-500	>500
Volume de poro (cm ³ /g)	0,15-0,5	0,02-0,1	0,2-0,5
Área superficial (m ² /g)	100-1000	10-100	0,5-2
Massa específica (g/cm ³)	0,6-0,8	0,6-0,8	0,6-0,8
Porosidade	0,4-0,6	0,4-0,6	0,4-0,6

- Vermiculita: silicato com grande capacidade de expansão, composto principalmente de ferro, alumínio e cálcio. Devido ao seu caráter hidrofílico, a vermiculita é utilizada na forma hidrofobizada utilizando cera de carnaúba como reagente hidrofobizante, como foi estudado por BORBA et al. (2013);

CURBELO, (2002); LUCAS (2013) e SILVA JR. et al., (2003) para adsorção de materiais oleosos. A Figura 15 representa a vermiculita na forma natural e expandida, produzida aquecendo o material a 150 °C para a liberação de água.

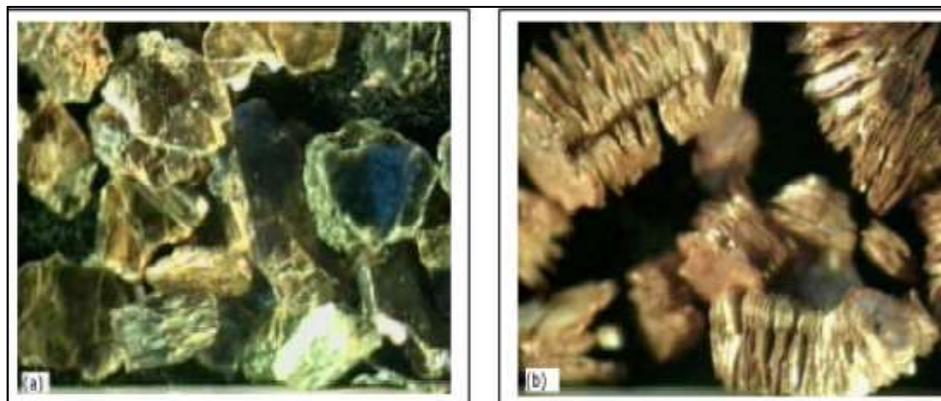


Figura 15- Representação da vermiculita natural e expandida.

Fonte: Lucas, 2013

- Adsorventes naturais (bioadsorventes): representados por todo material natural de origem vegetal como fibra de coco (ANNUNCIADO, 2005; MOREIRA et al., 2007; OLIVEIRA et al., 2007; SANTOS et al., 2007); mamona (CARVALHO, 2013), sabugo de milho (SABAJ et al., 2011; SANTOS et al., 2007), serragem (ANNUNCIADO, 2005; ASADI et al., 2008; PINTO, 2010; RODRIGUES, 2006; SANTOS et al., 2007;), casca de arroz (ASADI et al., 2008; CHUAH et al., 2005; GONG et al., 2006,) cinzas de borracha (MOUSAVI et al., 2010), casca de banana (BORGES, 2015; GUIMARÃES et al., 2009), bagaço de cana de açúcar (BRANDÃO, 2006; BONI, 2012; GUIMARÃES et al., 2009; SANTOS et al., 2007) e demais fibras vegetais como sisal (FERREIRA, 2009; ANNUNCIADO, 2005), paina (ANNUNCIADO, 2005), Flor de abril (BALDIN, 2013); *salvinia* (RIBEIRO et al., 2000), fibras de algodão, capoc, folha de abacaxizeiro (FERREIRA, 2009), *Luffa Cylindrica* (ANNUNCIADO, 2005; ALTINISIK et al., 2010; DEMIR et al., 2008; GUIMARÃES et al., 2009) etc., vem ganhando grande importância no processo de adsorção.

A adsorção de contaminantes utilizando materiais de baixo custo vem recebendo uma atenção considerável uma vez que não apenas este processo irá prevenir a contaminação ambiental, mas também irá permitir a reutilização da água, podendo apresentar assim uma vantagem economicamente positiva (MAGRITIS et al., 2010). A biossorção é o

nome dado ao processo de adsorção em que compostos poluentes são removidos das soluções através da adsorção em biomassa (BRANDÃO, 2006; SANTOS et al., 2007). De acordo com OLIVEIRA (2007), a biossorção tem sido considerada como uma técnica promissora para o tratamento de efluentes devido à eficiência alcançada na remoção de diferentes contaminantes e ao baixo custo de modo geral das biomassas.

Segundo MCKENDRY (2002), biomassa é o termo utilizado para representar toda a matéria orgânica (plantas, algas e árvores) que armazena grande quantidade de energia devido ao processo de fotossíntese. Assim, podem ser direta ou indiretamente empregadas para a geração de combustíveis como etanol, metanol, biogás, carvão vegetal, óleos, etc. (SANTOS et al., 2007). MIRETZKY et al. (2010) ressalta que são basicamente constituídas por materiais lignocelulósicos contendo celulose, hemicelulose e lignina.

A Tabela V sumariza alguns estudos encontrados na literatura citados de forma cronológica em que se utilizou a biomassa como adsorvente para tratamento de efluentes contendo contaminantes orgânicos e inorgânicos.

Tabela V- Bioadsorventes e suas aplicações

Adsorvente	Adsorvato	Referência
Serragem de madeira	Cd (II)	Basso et al., 2002
Casca de nozes	Ni (II)	
Bagaço de cana		
Casca de arroz	Corante Metais pesados	Chuah et al., 2004
Fibra de Kapoc		Khan et al., 2004
Salvinia		
Bagaço de cana	Óleo	
Casca do coco		
Casca de arroz		
Paina		Annunciado, 2005
Fibra vegetal		
Sisal	Petróleo	
Fibra de coco		
Serragem de madeira	Cd (II) Cr (III)	Rodrigues et al., 2005
Bagaço de cana açúcar	Gasolina n-heptano	Brandão, 2006
Casca de arroz	corante têxtil	Gong et al., 2006
Bagaço de beterraba	Cu(II)	Altundogan et al., 2007
Bucha Vegetal	Corantes Têxteis	Oliveira, 2007
Casca de coco verde	Cd(II), Pb(II), Cr(III) Ni(II), Zn (II)	Moreira et al., 2007
Sabugo de milho	Hidrocarbonetos	Santos et al., 2007
Serragem de madeira	(4C-12C)	
Mesocarpo de coco		
Bagaço de cana		
Bucha Vegetal	Corante	Demir et al., 2008
Casca de arroz	Cd(II), Pb(II), Cr(III)	Asadi et al., 2009
Serragem	Ni(II), Zn (II)	
Fibras	Derivados de petróleo	Ferreira, 2009
Bucha Vegetal	Corante verde de metila	Altinisk et al., 2010
Cinza de borracha de pneu	Pb (II)	Mousavi et al., 2010
Paina	Oleo mineral	Bara, 2011
Pelo de cachorro	Petróleo	
Bucha vegetal	Cr (VI)	Medrado, 2011
Casca de milho	Corante Textil	Sabaj et al., 2011
Bagaço de cana de açúcar	Oleo e graxa	Boni, 2012
Flor de abril	Petróleo	Baldin, 2013
Resíduo sólido de mamona	Corante	Carvalho, 2013
Mandacaru	Gasolina	Lima et al., 2014
Fibra de bananeira	Petróleo	Borges, 2015
Pinha	Cobre	Altundogan et al., 2016

O estudo com bioSORVENTES vem sendo bastante investigado como descrito na Tabela V. Uma grande área de aplicação aos bioSORVENTES é destinada para o estudo de contenção de derramamento de petróleo no mar em substituição de barreiras sintéticas. Tratamentos de corantes têxteis, substâncias que apresentam alto grau de toxicidade com potencial carcinogênico (CARVALHO, 2013), também são estudados. São estudos que apresentam resultados bastante promissores, mas ainda sem uma avaliação de aplicabilidade industrial.

Dentre os bioSORVENTES, as fibras vegetais se destacam como uma alternativa sustentável para a remediação ambiental, pois são provenientes de fontes renováveis extremamente baratas e abundantes na natureza. São biodegradáveis e a maioria possui boas propriedades de adsorção, podendo substituir os materiais convencionais hoje utilizados na adsorção (ALTUNDOGAN et al., 2016; BALDIN, 2013; BOYNARD, 2003; DEMIR et al., 2008; GUIMARÃES et al., 2009). Podem ser utilizadas *in natura* ou quimicamente modificadas através da introdução de grupos funcionais, dependendo da característica química do adsorvato (ANNUNCIADO, 2005; BRANDÃO, 2006; JAVORNIK, 2013).

De acordo com ALTUNDOGAN et al. (2007), GONG et al. (2008), GUIMARÃES et al. (2009), OLIVEIRA (2007) e TANOBE et al. (2005), as fibras são lignocelulósicas ou seja; quimicamente constituídas por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um polissacarídeo de cadeia longa e alta massa molecular, constituído exclusivamente de unidades de β -D glucose, que se ligam entre si através dos carbonos 1 e 4, dando origem a um polímero linear (FENGEL e WEGENER, 1989). As moléculas se unem por ligações de hidrogênio, ligações essas responsáveis pela rigidez das paredes celulares e pela formação das fibras (ANNUNCIADO, 2005). De acordo com D'ALMEIDA (2005), os anéis de glicose que possuem o grupo hidroxila (-OH), capazes de formar ligações de hidrogênio com as moléculas de água, conferem às fibras vegetais uma natureza polar e altamente hidrofílica. A Figura 16 ilustra a estrutura química de uma molécula de celulose.

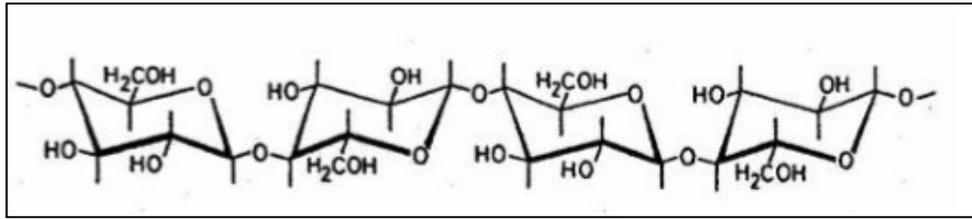


Figura 16- Estrutura química da celulose.
Fonte: Anunciado, 2005.

As hemiceluloses diferem das celulosas por serem constituídas por vários tipos de açúcares, serem ramificadas e de cadeia curta. São amorfas, o que, de acordo com TANOBE et al. (2005), faz com que sejam atacadas mais facilmente em um processo químico em comparação com a celulose, que apresenta partes cristalinas e amorfas em sua estrutura. A constituinte minoritária dentro das fibras lignocelulósicas são as ligninas: macromoléculas de composição química complexa que confere rigidez ao conjunto de fibras de celulose e hemicelulose (ANNUNCIADO, 2005; MAZALI et al., 2005).

Dentre as várias fontes de celulose existentes, uma fonte barata, de fácil acesso e renovável é a *Luffa Cylindrica* conhecida como bucha vegetal, que consiste em uma rede de fibras porosas, propriedades estáveis, biodegradabilidade e atoxicidade. (ALTINISIK et al., 2010; GUIMARAES et al., 2009; MEDRADO, 2011).

2.3.1 *Luffa Cylindrica*

A *Luffa Cylindrica*, mais comumente conhecida como bucha vegetal, pertencente à família das *Cucurbitaceas*, é amplamente encontrada na China, Japão e outros países da Ásia e América do Sul, como o Brasil (D'ALMEIDA, 2005; DEMIR et al., 2008; TANOBE et al., 2005).

De acordo com SATYANARAYANA et al. (2007), o Brasil é o maior produtor e também um explorador destas esponjas. É na região de Bonfim, a 80 Km de Belo Horizonte-Minas Gerais, onde se encontram mais de 120 produtores rurais (GLOBO RURAL, 2010). De acordo com dados fornecidos em 2010 pela EMATER- Empresa de Assistência Técnica e Extensão Rural de Minas Gerais, são aproximadamente 80 hectares plantados e 100 mil dúzias de bucha produzidas por ano.

MEDINA (1959) apud ANNUNCIADO (2005), detalha que as fibras vegetais provêm de uma trepadeira herbácea, atingindo um comprimento de 10 metros ou mais, de caule anguloso, possuindo flores masculinas dispostas em racimos, axilares, longo-pedunculadas e flores femininas solitárias, pedunculadas, geralmente axilares. A *Luffa* é um fruto longo -cilíndrico, verde, liso e com 10 listas longitudinais pouco salientes, com numerosas sementes pretas, cinzentas ou pardas-claras e rugosas. Pode ser considerada uma manta natural contínua (D'ALMEIDA et al., 2005).

De acordo com MEDRADO (2011), a bucha vegetal é obtida do fruto maduro e seco da *Luffa cylindrica* e consiste em uma rede de fibras finas, resistentes, elásticas e macias. O tamanho do fruto pode variar de 15-25 cm e de 1,20-1,50 cm com diâmetro entre 8-10 cm (TANOBE et al., 2005). Sua densidade é menor que a da água, na faixa entre 0,82- 0,92 g/cm³, apresentando o menor valor dentre as fibras vegetais já estudadas (SATYANARAYANA et al., 2007 e TANOBE et al., 2005. A Figura 17 ilustra a *Luffa Cylindrica* em diferentes estágios: fruto (a), fruto maduro (b), fruto seco (c).

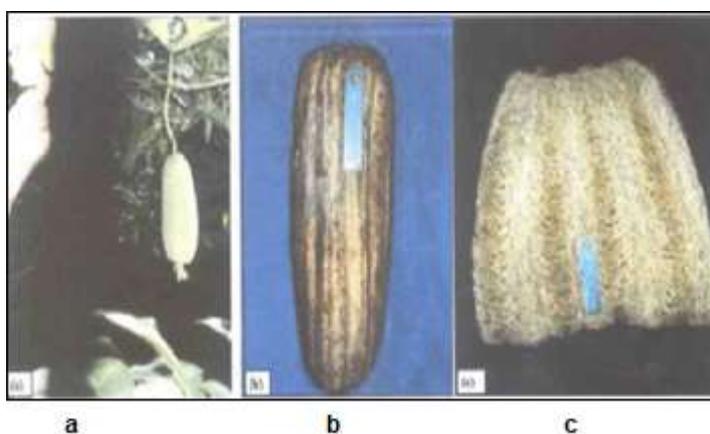


Figura 17: *Luffa cylindrica*: (a) fruto, (b) fruto maduro, (c) fruto seco.
Fonte: Tanobe et al., (2005).

A bucha vegetal é uma fibra lignocelulósicas. Os teores dos constituintes sofrem grandes variações pois são características que dependem de vários fatores como a espécie, variedade, tipo de solo, condições climáticas entre outros (ANNUNCIADO, 2005, SIQUEIRA et al., 2010). No entanto, independentemente da região de origem, a celulose é sempre o componente majoritário. A Tabela VI apresenta a composição química de amostras da *Luffa Cylindrica* encontradas na literatura.

Tabela VI- Variação da composição química da *Luffa Cylindrica*.

Componentes				Referência
Celulose	Hemicelulose	Lignina	Outros	-
60%	30%	10%	-	Mazali et al., 2005
63%	19,40%	11,20%	3,60%	Tanobe et al., 2005
66,60%	17,40%	15,50%	0,50%	Guimarães et al., 2009

Sob ponto de vista de utilização, D'ALMEIDA (2005) destaca que a bucha vegetal é bastante utilizada para a confecção de buchas para banho e objetos de artesanato, de baixo valor agregado. Em contrapartida, em um trabalho mais recente, OBOH et al.(2009) apresenta a *Luffa Cylindrica* como uma potência em várias aplicações no meio agrícola, meio medicinal, biotecnologia e na engenharia, destacando nesse último setor a utilização da bucha como reforço em compósitos de matriz poliméricas (BOYNARD et al., 2003; e D'ALMEIDA, 2005), na adsorção de corantes têxteis (ALTINISIK et al., 2010; DEMIR et al., 2008) e como adsorventes de compostos orgânicos e inorgânicos (ANNUNCIADO, 2005; MEDRADO, 2011; OLIVEIRA, 2007). A Figura 18 apresenta alguns dos materiais confeccionados com a bucha vegetal.



Figura 18: Produtos feitos a partir da *Luffa Cylindrica*
Fonte: EMATER, (2005).

MEDRADO (2011), avaliou em seu trabalho, a adsorção de íons cromo hexavalente (Cr^{6+}) proveniente de efluentes de curtumes. Nesse processo, a bucha vegetal cominuída com tamanho médio de 74 μm foi modificada quimicamente, uma vez que a hidroxila presente na celulose, composto majoritário da bucha vegetal, não apresenta elétrons livres para promover a adsorção do cátion Cr^{6+} . O ácido cítrico foi usado para promover a adição de grupos funcionais carboxilatos (COOH^-) que apresentam elétrons livres e, por isso, grande habilidade de adsorção de compostos iônicos. Primeiramente, a bucha vegetal foi tratada com uma solução de NaOH 0,1 mol/L para a remoção de grande parte da pigmentação, lignina e hemicelulose, deixando assim os grupos hidroxila da celulose mais acessíveis. Após o tratamento químico conhecido como merceirização, uma solução de ácido cítrico na concentração de 1,2 mol/L foi adicionada em sistema agitado, considerando uma razão de 8,3 mL ácido/g bucha. Foram avaliadas concentrações de cromo no efluente na faixa de 10-200 mg/L, e uma quantidade fixa de adsorvente modificado. Não foi avaliado o desempenho da bucha in natura na adsorção de íons Cromo (Cr^{6+}) nem avaliado o efeito da variação do pH do sistema. Através das técnicas instrumentais de infravermelho e absorção atômica, o processo de adsorção foi avaliado concluindo ser uma adsorção favorável ajustando-se a isoterma de Langmuir com valor de q_{max} de 13,33 mg/L. O estudo cinético e termodinâmico do processo não foi realizado.

OLIVEIRA (2007) avaliou o uso da bucha vegetal para a descontaminação de efluentes contendo íons metálicos como Cd (II), Pb (II), Zn (II), e Cu (II) e corantes. A bucha vegetal com tamanho médio de 425 μm foi utilizada *in natura* e tratada quimicamente com NaOH. No tratamento químico, o adsorvente foi agitado com uma solução 0,1 mol/L por um período de 1 hora e, após esse tempo, lavado com água destilada para eliminar o NaOH em excesso até que o pH da solução permanecesse constante. Foram avaliados em sistema batelada os seguintes parâmetros para a bucha *in natura* e tratada quimicamente: pH (2-10), tempo de contato, quantidade de biomassa e concentração inicial do adsorvato. Os estudos concluíram que a adsorção desses elementos Cd (II), Pb (II), Zn (II), e Cu (II) e corantes é fortemente dependente das características do soluto e também das condições do meio, sendo a adsorção favorecida em pH = 5. A bucha tratada quimicamente apresentou resultados melhores em comparação com o material in natura, porém, ainda bastante inferior se comparado com o carvão ativado. Um ponto interessante no estudo

foi a confirmação do aumento da área superficial específica após o tratamento de 6,2 m²/g para 7,3 m²/g.

ANNUNCIADO (2005) avaliou, dentre algumas fibras vegetais, a *Luffa Cylindrica* como adsorvente de compostos orgânicos visando a remediação de derramamento de petróleo. Os ensaios foram feitos em batelada em sistema estático e dinâmico-simulando as ondas marítimas. Como o objetivo do trabalho era avaliar os adsorventes, não houve uma avaliação do pH da solução, tempo de contato, etc, como foi feito por Oliveira (2007). Uma avaliação granulométrica dos adsorventes permitiu concluir que uma redução da granulometria da bucha vegetal de > 3,35 mm para uma faixa de (+ 1,70 – 0,85) mm garantiu um aumento de adsorção de 138%. Dentre as biomassas avaliadas, a *Luffa Cylindrica* não apresentou o melhor resultado, como apresentado na Figura 19. De acordo com o autor, o caráter hidrofílico da bucha vegetal reduz o potencial de adsorção (6,5 g/g) ao contrário da Paina que, por ser hidrofóbica, apresentou o melhor resultado (85,2 g/g).

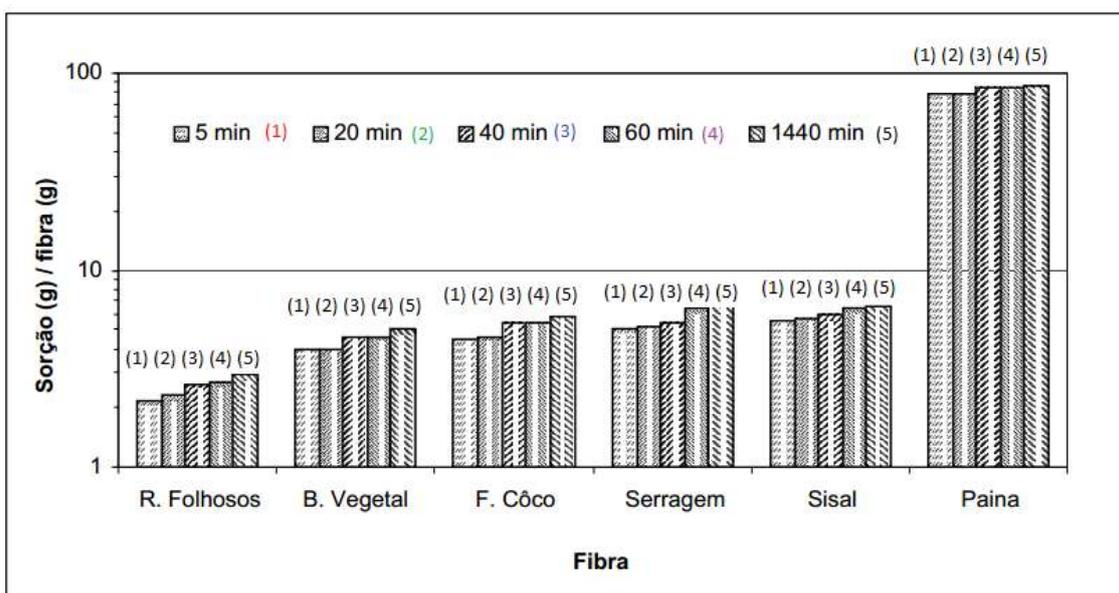


Figura 19: Resultados de adsorção de compostos orgânicos
Fonte: Annunciado (2005) - adaptado pelo autor.

DEMIR et al. (2008) avaliaram o potencial de adsorção da bucha vegetal em efluente contendo o corante têxtil azul de metileno (C₁₆H₁₈N₃SCl). A *Luffa Cylindrica* avaliada no tamanho médio de 2-3 mm foi tratada quimicamente com NaOH 0,1 mol/L em água a 100°C e posteriormente lavada até pH 7, com o intuito de aumentar sua hidrofilicidade. Foram avaliadas em batelada a concentração do adsorvato (10-100 mg/dm³) e temperatura

(20-50 °C) para uma quantidade fixa de adsorvente de 200 mg em 100 mL de solução. Observou-se que a *Luffa Cylindrica* é um excelente sorvente para o corante, apresentando uma área superficial específica média de 123 m²/g, definida por meio de uma equação empírica e uma capacidade de adsorção média de 49 mg corante/g de solução, valor esse superior a outras fibras avaliadas. Dados a respeito da caracterização da bucha vegetal e as condições para a determinação dessa área superficial mais elevada que o encontrado por OLIVEIRA, 2007 não foi descrito no trabalho.

ALTINISIK et al. (2010) avaliaram o potencial de adsorção da bucha vegetal em efluente contendo corante têxtil malaquita verde (C₂₃H₂₅ClN₂). A *Luffa Cylindrica* cominuída na faixa de 2,00 mm foi tratada quimicamente com uma solução de NaOH na concentração 2% em volume e lavada em seguida com água destilada até o pH do meio permanecer em 7. As variáveis pH da solução (3-10), concentração da solução, e temperatura (15, 25 e 35 °C) foram avaliadas em sistema de batelada. O processo de adsorção foi avaliado sob ponto de vista termodinâmico, caracterizando que o processo é endotérmico ($\Delta H > 0$) e a adsorção é predominantemente física ($\Delta G = -6,1 \text{ KJ.mol}^{-1}$). Resultados comprovaram que a *Luffa Cylindrica* é um bom sorvente para o corante estudado, apresentando melhores resultados em pH 5 e temperatura de 35 °C, apresentando um carregamento de 29,4 mg/g.

2.4 PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO

A funcionalização de um adsorvente refere-se ao tratamento superficial do material em que substâncias orgânicas que apresentam grupos ativos, são ligados por adsorção química ou física na superfície do sólido para aprimorar sua capacidade de adsorção (BARACHO, 2013). Nos trabalhos desenvolvidos por ALTUNDOGAN et al., 2016; ALTUNDOGAN et al., 2007; DESCHAMPS et al., 2003; FROEHNER et al., 2009; GONG et al., 2006; RAMON-GONZÁLEZ et al., 2012; SABAJ et al., 2011; SHIBATA et al., 2003 e SILVA JR et al., 2003, o processo de funcionalização foi avaliado com essa finalidade.

A escolha do agente modificador a ser utilizado para promover a alteração superficial do adsorvente depende das características do adsorvato (GONG et al., 2006). A Tabela VII

detalha alguns trabalhos na literatura em que o processo de alteração superficial foi necessário.

Tabela VII- Estudos relacionados ao processo de tratamento superficial

Adsorvente	Adsorvato	Reagente	Referência
Carvão de osso de camelo	Corante Malaquita Verde	Dodecil sulfato de sódio	Wabaidur et al. 2017
Hematita	Bolha de ar	Oleato de sódio	Li et al. 2017
Pinha	Ca (II), Mg (II)	Ácido cítrico	Altundogan et al. 2016
Papel	Pb (II)	Ácido cítrico	Pitsari et al. 2013
Serragem	Corante	Ácido Cítrico	Sabaj et al. 2010
Bentonita/Vermiculita	Fenol	Hexadecil-trimetilamônio	Froehner et al. 2009
Casca de arroz	Cu (II)	NaOH	Asadi et al. 2008
Palha de trigo	Cu (II)	Ácido cítrico	Gong et al. 2008
Bagaço	Cu (II)	Ácido cítrico	Altundogan et al. 2007
Serragem	Corante Malaquita Verde	Ácido cítrico	Gong et al. 2006
Magnetita	Bolha de ar	Ácido Oleico	Zhang et al. 2006
Fibra de algodão	Óleo vegetal e Petróleo	Ácido octanóico	Deschamps et al. 2003
Casca de conífera	Ácido oleico	HCl	Haussard et al. 2003
Hematita Fina	Bolha de ar	Oleato de sódio	Shibata et al. 2003
Vermiculita	Óleo cru	Cera de carnaúba	Silva Jr et al. 2003

Ácido cítrico

Observa-se que, nos trabalhos encontrados na literatura, no caso adsorvatos catiônicos, como por exemplo, cátions metálicos e corantes têxteis, o ácido cítrico se apresenta como um reagente modificador bastante promissor.

2.4.1 Ácido Cítrico

O ácido 2-hidroxi-1,2,3 propanotricarboxílico, conhecido mais comumente como ácido cítrico, é um ácido orgânico fraco e atóxico (PITSARI et al., 2013). A Figura 20 apresenta a estrutura química do reagente, formado por três (3) grupos carboxílicos e sua especiação a 25 °C é representada na Figura 21.

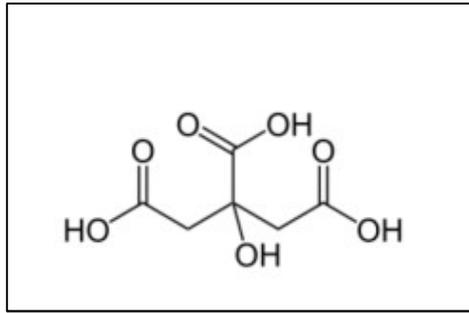


Figura 20: Estrutura química do ácido cítrico
 Fonte: RODRIGUES et al., 2006.

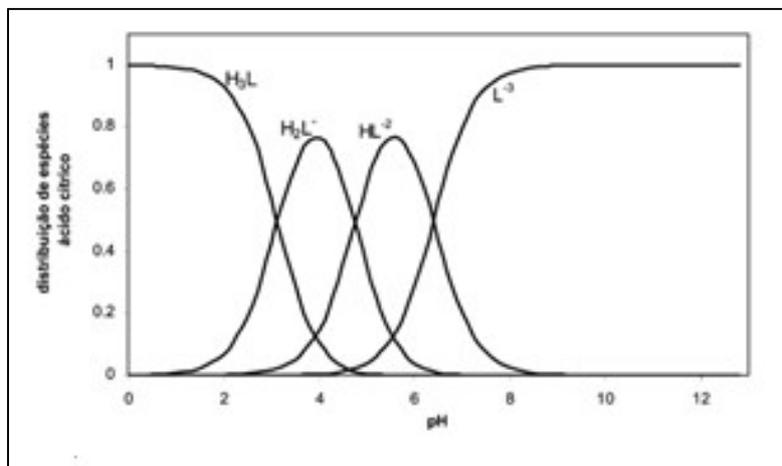


Figura 21: Gráfico de especiação a 25°C do ácido cítrico
 Fonte: RODRIGUES et al., 2006.

Devido à presença de três (3) hidrogênios passíveis de ser ionizados, o ácido cítrico apresenta 3 pKa's em pH iguais a 3,13; 4,76; e 6,4 (GONG et al., 2006; RODRIGUES et al., 2006). Assim, em pH abaixo de 3 a presença de grupos não iônicos predomina, enquanto acima de pH 6 os grupos carboxílicos estão completamente ionizados.

De acordo com SABAJ et al. (2011), a adsorção de compostos catiônicos utilizando adsorventes lignocelulósicos é regido pelas características de grupos funcionais como os grupos carboxílicos. RODRIGUES et al. (2006) destaca que os grupos carboxílicos, quando ionizados, são capazes de estabelecer interações eletrostáticas com cátions. Dessa maneira, com o aumento do pH do sistema, há um aumento do número de grupos carboxílicos ionizados e, conseqüentemente, um aumento da eficiência de adsorção de caráter eletrostático. SABAJ et al. (2011) complementa que quando há o aumento do pH do sistema, a quantidade de íons H^+ diminui e, conseqüentemente, diminui também a

competição entre os cátions e íons H^+ para formar ligação eletrostática com os grupos funcionais do adsorvente.

O mecanismo de reação entre os materiais lignocelulósicos e o ácido cítrico é apresentado na Figura 22.

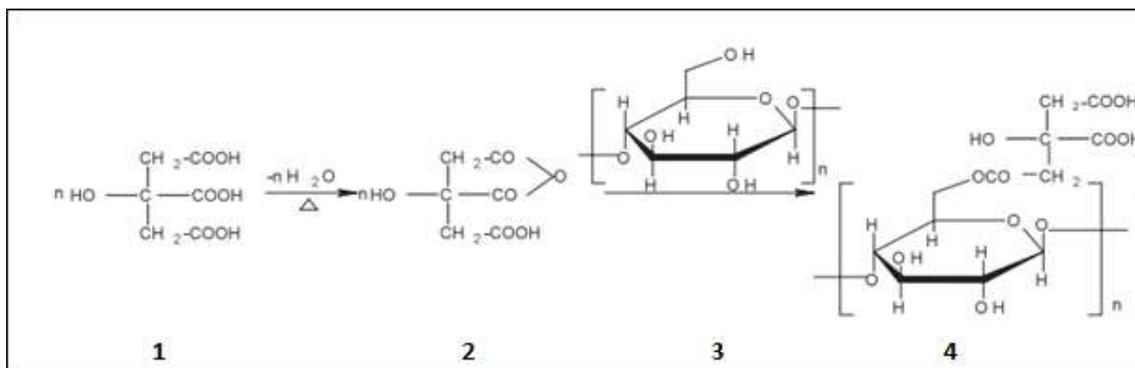


Figura 22: Mecanismo de reação ácido cítrico e celulose.
Fonte: GONG et al., 2008- adaptado pelo autor

Essa reação, conhecida como esterificação, é ativada termicamente (ALTUNDOGAN et al., 2007; PITSARI et al., 2013 e SABAJ et al., 2010). O ácido cítrico é aquecido para a formação de produtos de condensação como o anidrido de ácido cítrico (1→2). O anidrido reage com os grupos hidroxila da matriz celulósica (2→3) e introduz os grupos carboxílicos (que não reagiram com a celulose) no adsorvente (4) aumentando dessa maneira a quantidade de grupos ativos (GONG et al., 2006; PISARI et al., 2013; RODRIGUES et al., 2006.). GONG et al. (2006) complementa que a introdução de grupos carboxílicos livres aumenta a carga negativa do adsorvente aumentando o seu potencial de atração por contaminantes catiônicos.

A Tabela VIII apresenta valores de carregamento de adsorvato antes e após o tratamento de adsorvente com ácido cítrico.

Tabela VIII- Eficiência de remoção de diversos adsorvatos utilizando o ácido cítrico como agente modificador.

Adsorvente	Adsorvato	Carregamento (mg/g)		Referência
		In natura	Tratada	
Pinha	Ca (II), Mg (II)	6,8	74,13	Altundogan et al. 2016
Papel	Pb (II)	19,01	34,60	Pitsari et al. 2013
Serragem	Corante Azul de metileno	-	131,6	Sabaj et al. 2011
Palha de trigo	Cu (II)	-	78,13	Gong et al. 2008
Bagaço	Cu (II)	28,5	119,43	Altundogan et al. 2007
Serragem	Corante Malaquita Verde	94,34	256,41	Gong et al. 2006

Pode-se perceber que houve aumento considerável de carregamento, quando apresentados os valores, para todos os estudos apresentados. Isso confirma que a utilização do ácido cítrico como reagente modificador pode ser promissor para a adsorção de eteraminas catiônicas.

3 METODOLOGIA

3.1 PREPARAÇÃO DA LUFFA CYLINDRICA

Os experimentos foram conduzidos com amostras de *Luffa Cylindrica* adquiridas no Mercado Central, localizado na cidade Belo Horizonte. A Figura 23 apresenta a amostra *in natura*. É importante ressaltar que todas as amostras foram compradas do mesmo fornecedor.



Figura 23: Amostra da *Luffa Cylindrica* para análise

Conforme citado por ANNUNCIADO (2005), no item 2.3.1, a bucha apresenta sementes escuras conforme ilustrado na Figura 24, as quais foram retiradas manualmente.



Figura 24: Sementes do fruto seco

Nesse processo inicial, a fibra passa por um processo de limpeza baseada nos trabalhos de BOYNARD et al. (2003), OLIVEIRA, (2007) e DEMIR et al. (2008), com o objetivo de retirar sujeiras impregnadas na superfície da mesma. A bucha vegetal é cortada em comprimento de, aproximadamente, 3 cm e em seguida é cortada ao meio. As partes são imersas completamente em um béquer contendo água destilada e mantidas por 24 horas. Após a etapa da lavagem, o material é seco em estufa, durante 24 horas a 60°C. A etapa seguinte é o processo de cominuição, para obter uma granulometria mais adequada para as etapas de caracterização e adsorção.

Para esse procedimento, foi utilizado o moinho de panela, conhecido como pulverizador, no Laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas-UFMG apresentado na Figura 25. A panela é composta por quatro itens: (1) a panela em aço, (2) a tampa e (3-4) duas partes móveis; um círculo vazado de diâmetro maior e um círculo maciço de diâmetro menor conhecidos como anéis redutores. A bucha é alimentada entre a panela e os círculos de forma aleatória em todo o diâmetro da mesma. O moinho produz um movimento centrífugo fazendo com que os anéis redutores se movimentem de forma axial cominuindo o material.



Figura 25- Moinho de panela: A) moinho fechado, B) Partes constituintes da panela, C) Panela inserida no moinho

Após alguns ensaios preliminares, foi definido como um tempo ótimo para cada batelada o tempo de 30 segundos como o objetivo de não gerar muitos finos.

Para a classificação granulométrica foram utilizadas as peneiras de 1,41 mm, 1,18 mm, 425 μm , 300 μm , 150 μm e 106 μm colocadas em ordem decrescente em sistema vertical de vibração durante 30 minutos (Figura 26).



Figura 26- Sistema de peneiramento

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA BUCHA VEGETAL *IN NATURA*

De acordo com a Tabela IX as seguintes técnicas foram utilizadas para caracterizar a bucha vegetal *in natura*.

Tabela IX- Caracterização da Luffa Cylindrica

Tipo de Caracterização	Ensaio
Caracterização dos grupos Funcionais	Espectro de Infravermelho (qualitativo)
Área superficial específica	Método BET
Natureza elétrica	Determinação do potencial zeta
Caracterização da superfície	Ensaio de hidrofobicidade Capacidade de sorção

3.2.1 Caracterização dos grupos funcionais

A determinação da composição química através de procedimento padrão para a quantificação dos principais constituintes (celulose, lignina e hemicelulose) não foi executada. Dessa maneira, os valores definidos pela Tabela VI encontrados na literatura são os valores utilizados no presente trabalho. Para a identificação dos principais grupos

de superfície que compõem a Luffa Cylindrica a análise por espectrofotometria no infravermelho (FTIR- Fourier Transform infrared Spectroscopy) é a técnica utilizada. O equipamento utilizado foi o espectrômetro Bruker modelo Alpha e, a técnica executada, é a *reflectância total atenuada* conhecida como ATR utilizando o diamante como cristal.

3.2.2 Área superficial específica e porosimetria

Área superficial específica

Para a determinação da área superficial específica da *Luffa Cylindrica*, a técnica direta de BET por adsorção gasosa foi utilizada. As medidas foram realizadas no Laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG em equipamento Quantachrome modelo Nova Win (Figura 27) e usando adsorvato padrão o nitrogênio (N₂). A granulometria da Luffa Cylindrica era de (- 1,18 +0,45) mm.



Figura 27: Equipamento Quantachrome

O procedimento se inicia com a limpeza da amostra através do processo de degaseificação a 100°C e a vácuo. Essa limpeza se refere a eliminação de gases e vapores que podem se tornar fisicamente adsorvidos na superfície do adsorvato. A amostra fica inserida na célula para determinação da área superficial específica.

No caso da bucha vegetal, para se manter íntegra, a temperatura utilizada não pode ultrapassar 250 °C, como indicado por GUIMARÃES et al. (2009) e TANOBE et al.

(2005). A partir dessa temperatura a celulose começa a se decompor. Após o procedimento de limpeza, a amostra é novamente pesada.

Na etapa de adsorção, a célula contendo a amostra fica imersa em uma cuba contendo nitrogênio líquido na temperatura de 77K. À medida que a adsorção ocorre, a pressão do sistema decresce até que pressão de equilíbrio seja restabelecida. Neste ponto têm-se a quantidade de gás adsorvida e a pressão de equilíbrio. Esse processo se repete aumentando-se a quantidade de gás até que se atinja pressões muito próximas à pressão de liquefação do nitrogênio. A determinação da área é definida pelos métodos dos multipontos e monoponto.

Porosimetria

Para o estudo do tamanho e distribuição do tamanho de poros, a porosimetria por condensação gasosa foi a técnica utilizada, no mesmo equipamento usado para medida da área superficial específica. Utilizou-se o modelo de BJH (Barret, Joyner e Halenda) que representa a pressão relativa (p/p_0) em equilíbrio com o sólido poroso e o tamanho dos poros onde a condensação capilar acontece. Este modelo assume que todos os poros são de forma cilíndrica e, para a obtenção dos dados, utilizou-se a região da dessorção da curva para a realização dos cálculos.

3.2.3 Natureza elétrica da superfície da bucha vegetal

Em se tratando da adsorção de compostos iônicos como no caso das eteraminas (catiônica), é essencial conhecer a carga de superfície da bucha vegetal. Para isso, a medida do potencial Zeta foi realizada para uma faixa de pH variando entre 2-12, utilizando-se solução de NaOH na concentração de 0,1 mol/L e solução de HCl na mesma concentração para ajuste do pH do sistema. A tensão aplicada variou entre 75-200 mV e para cada pH estudado foi feita uma média de 20 medidas. A concentração da solução estudada foi determinada em 1000mg/L e a granulometria da bucha vegetal abaixo de 40 μm . As análises foram realizadas utilizando um medidor Zeta Meter 3.0+, modelo ZM3-D-G (Zeta Meter Inc.).

3.2.4 Caracterização da superfície

Ensaio de avaliação do grau de hidrofobicidade

Os ensaios foram realizados baseando nos estudos feitos por RIBEIRO et al. (2003), ANNUNCIADO (2005) e FERREIRA (2009).

A bucha vegetal é imersa em uma mistura heterogênea de água (parte hidrofílica) e petróleo (parte hidrofóbica) em sistemas estático e dinâmico. O petróleo foi escolhido por ser um ensaio que apresenta uma resposta visual, ou seja, é um teste que apresenta um resultado qualitativo.

A Figura 28 apresenta o diagrama de blocos da metodologia adotada para o ensaio de avaliação da hidrofobicidade em sistema estático.

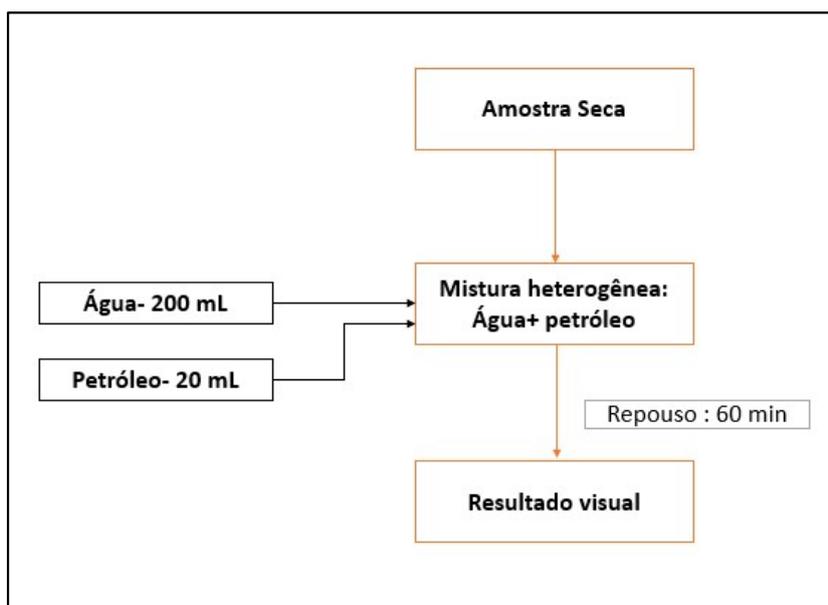


Figura 28: Metodologia do ensaio estático para avaliação do grau de hidrofobicidade da bucha vegetal

Em um béquer de 500 mL foram adicionados, para uma razão volumétrica de 1:10 (petróleo/água), 200 mL de água e 20 mL de petróleo, fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP) localizada na cidade de Betim, no estado de Minas Gerais.

Uma amostra de *Luffa cylindrica* de aproximadamente 1,0 g e 3 cm de comprimento foi utilizada. Com auxílio de uma pinça, a bucha vegetal foi inserida sob a fase orgânica como apresentado pela Figura 29 e, após 60 minutos, foi avaliado a seletividade da bucha em relação a fase aquosa e fase orgânica.



Figura 29: Vista de cima da inserção da bucha vegetal no sistema petróleo-água.

Na situação dinâmica, um agitador magnético foi utilizado para provocar a agitação do sistema. O fluxograma representado Figura 30 pela detalha as etapas do ensaio dinâmico.

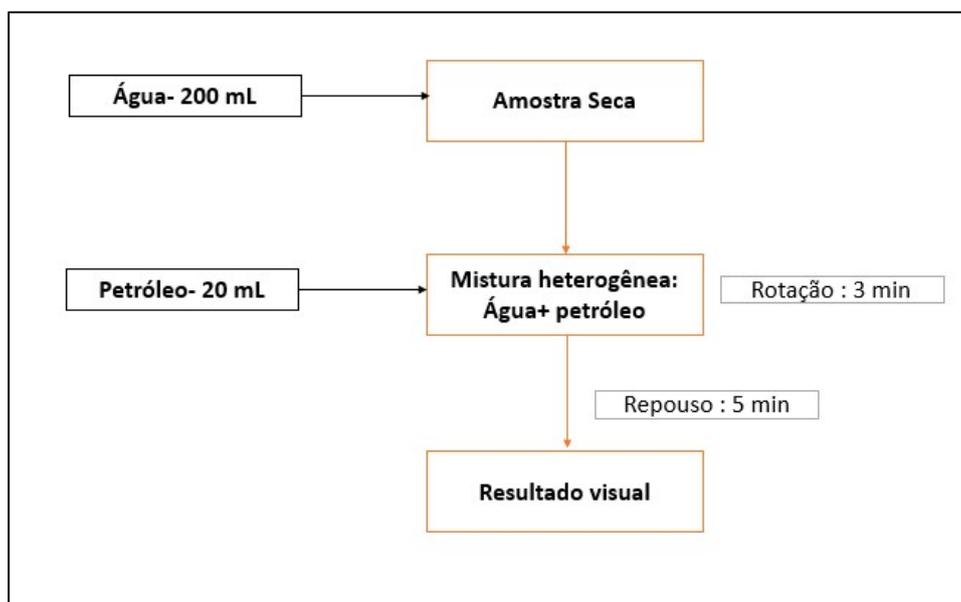


Figura 30: Metodologia do ensaio dinâmico para avaliação do grau de hidrofobicidade da bucha vegetal

Inicialmente, 1 (um) grama da amostra seca de, aproximadamente, 3 cm de comprimento é inserida num béquer e, posteriormente, 200 mL de água recobrem todo o material. Após a adição da água, 20 mL de petróleo é adicionado ao sistema, iniciando-se o processo de

agitação durante 3(três) minutos. Após o tempo estabelecido, o sistema é deixado em repouso por 5 (cinco) minutos; tempo esse que garante a separação das fases (ANNUNCIADO, 2005). A Figura 31 representa as etapas para o teste dinâmico.

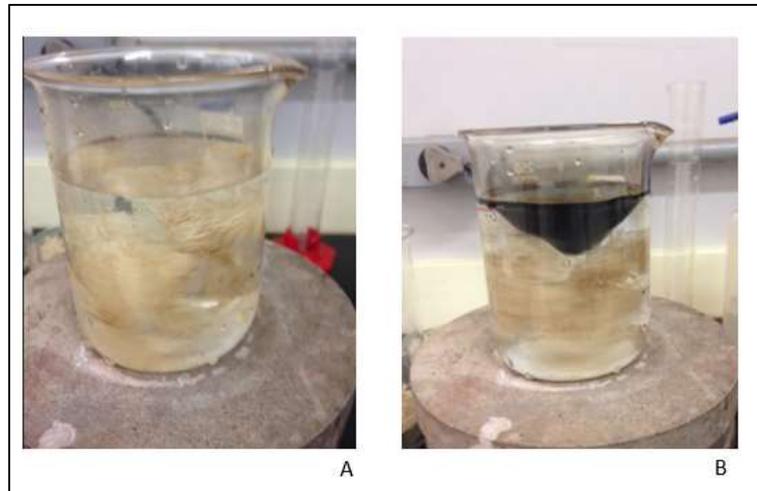


Figura 31: Ensaio de hidrofobicidade- dinâmica: A) sistema bucha vegetal – água e sistema de rotação B) sistema bucha vegetal - petróleo-água.

Capacidade de sorção

Para definir a capacidade de sorção pela bucha vegetal entre compostos hidrofílicos e hidrofóbicos e, caracterizar assim a bucha vegetal como um composto hidrofóbico ou hidrofílico, foram utilizados água e petróleo, respectivamente. Os testes foram baseados nos trabalhos realizados por ANNUNCIADO (2005), HAUSSARD et al., (2002), INAGAKI et al. (2002), e FERREIRA (2009).

De acordo com HAUSSARD et al., (2002), essa técnica embora simples, garante resultados confiáveis com baixo desvio padrão nas medidas. Para ambos os fluidos, os ensaios foram feitos em triplicata. Para cada tempo é avaliada a capacidade de sorção da bucha vegetal em petróleo (meio hidrofóbico) e água (meio hidrofílico). O fluxograma apresentado pela Figura 32 detalha as etapas do ensaio de capacidade de sorção de petróleo.

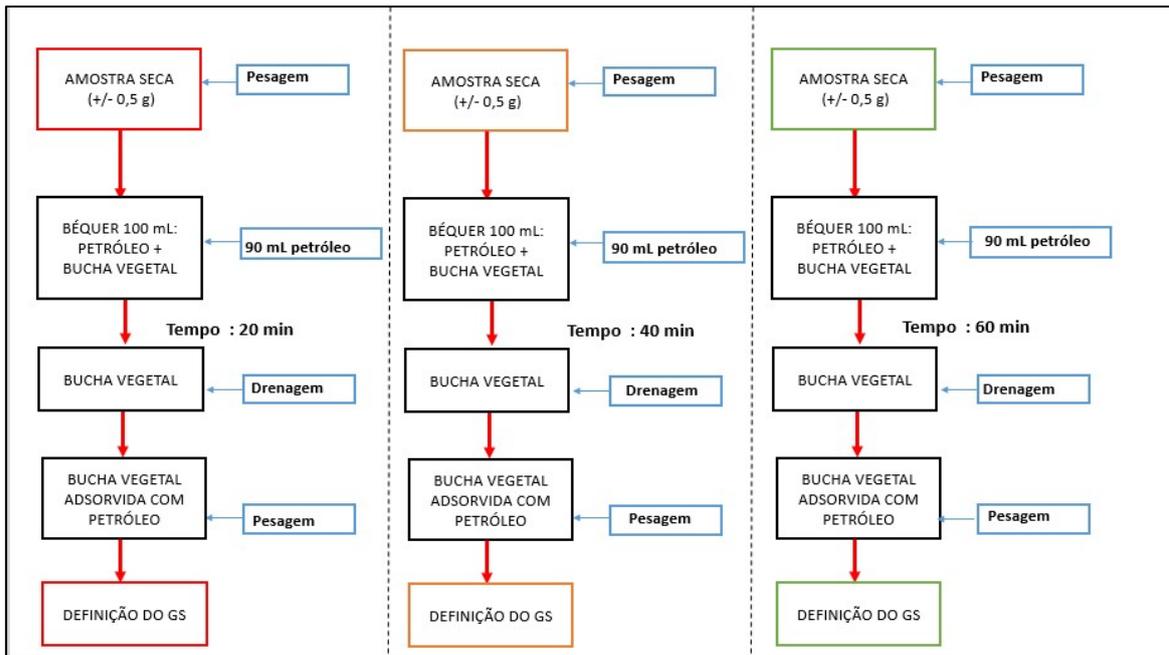


Figura 32: Fluxograma do ensaio de capacidade de sorção de petróleo pela bucha vegetal

Primeiramente, os 3 (três) béqueres de 100 mL identificados com o fluido “Petróleo” foram preenchidos com 90 mL de petróleo em cada. Para o ensaio, as amostras de bucha vegetal deveriam pesar na faixa de 0,5 gramas por definição do autor. Assim, elas foram devidamente pesadas na balança analítica e escolhidas por critério de forma similar, para não favorecer/ prejudicar o processo.

Com o auxílio de uma pinça, as amostras foram inseridas no fluido de forma que toda a área fosse coberta pelo mesmo. Após cada tempo pré-determinado (20, 40, 60 minutos), as amostras são retiradas com o auxílio da pinça e drenadas por 5 minutos com o uso de uma peneira pequena. A bucha, devidamente drenada, é novamente pesada. A Figura 33 representa as etapas do ensaio.

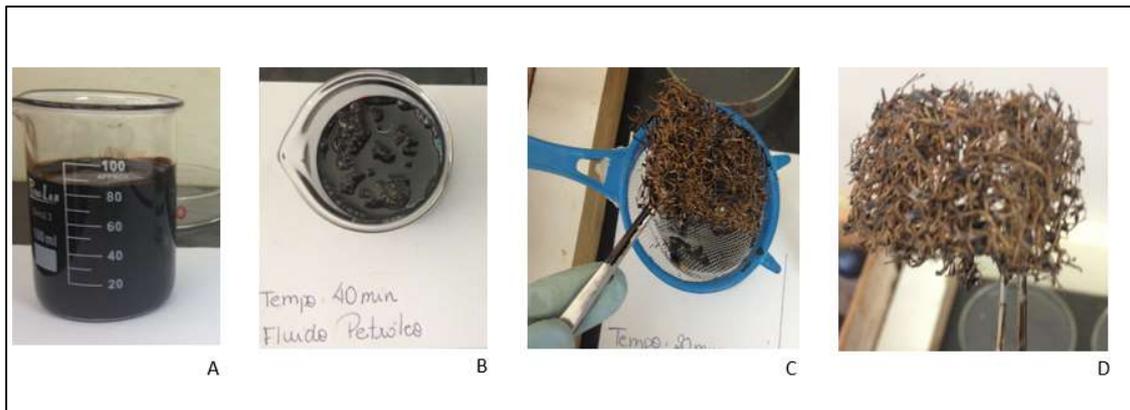


Figura 33: Teste de capacidade de sorção de petróleo: A) béquer contendo petróleo, B) bucha vegetal embebida no fluido hidrofóbico C) sistema de drenagem D) bucha drenada para pesagem final.

A partir das massas iniciais e finais da bucha FERREIRA (2009), definiu a variável resposta Grau de Sorção (GS) que é representada pela Equação 13. Essa variável representa a massa de petróleo adsorvida por massa do adsorvente ($\text{g/g}_{\text{adsorvente}}$).

$$GS = \frac{\text{massa}_f - \text{massa}_i}{\text{massa}_i} \quad \text{Equação 13}$$

massa_f : Massa da bucha vegetal embebida do fluido;

massa_i : Massa da bucha vegetal seca.

O fluxograma representado pela Figura 34 detalha as etapas do ensaio de capacidade de sorção de água.

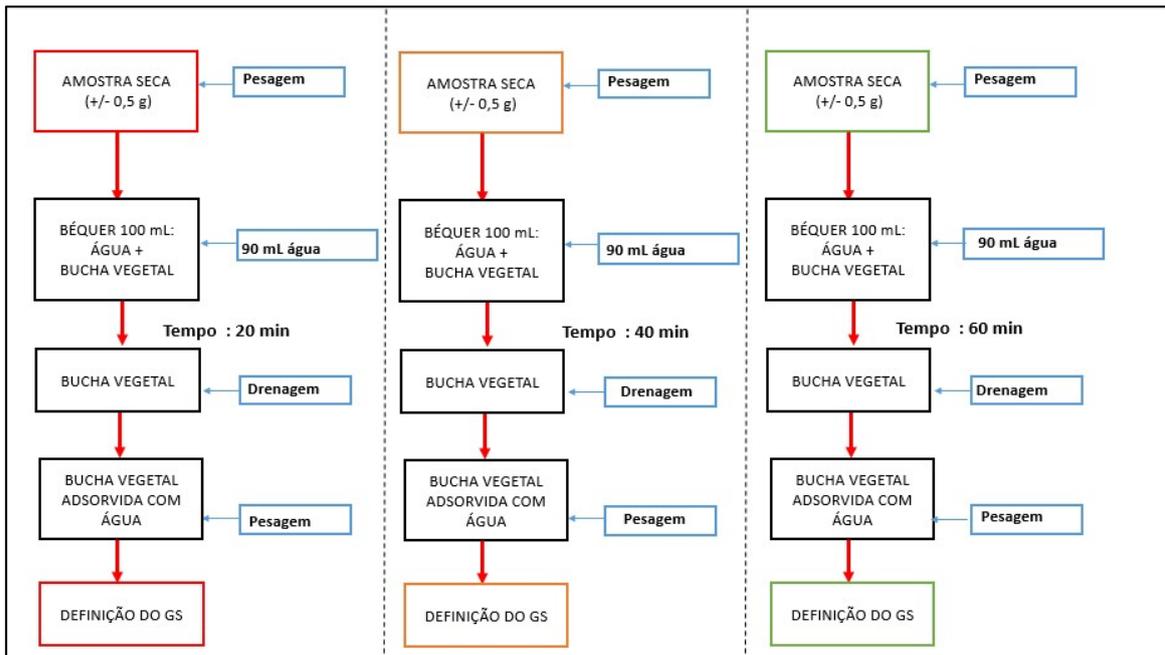


Figura 34: Fluxograma do ensaio de capacidade de sorção de água pela bucha vegetal.

O procedimento descrito para a sorção de petróleo é idêntico ao da água. A Figura 35 representa as etapas do ensaio.

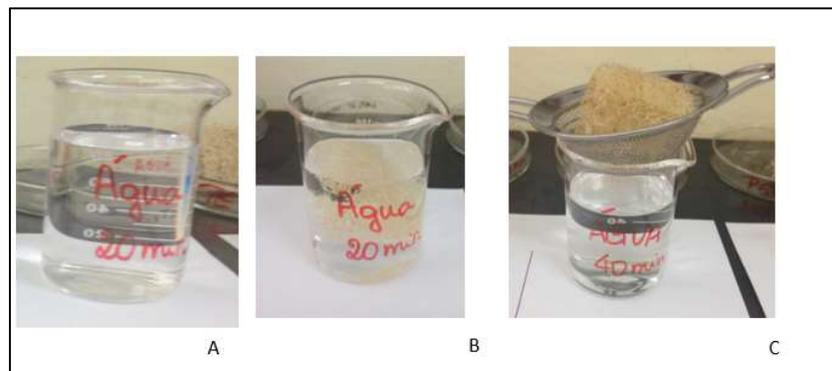


Figura 35: Teste de capacidade de sorção de água: A) béquer contendo água B) bucha vegetal embebida no fluido hidrofílico C) sistema de drenagem.

Os testes para ambos os fluidos são feitos simultaneamente, havendo uma defasagem de 7 (sete) minutos para cada tempo para não comprometer a etapa de drenagem e pesagem final.

3.3 QUANTIFICAÇÃO DA AMINA

A quantificação de amina residual no efluente e, conseqüentemente o quanto de amina foi removida pela bucha vegetal, foi realizada pela determinação do carbono orgânico total (TOC) através do uso do aparelho TOC-V CPN da fabricante Shimadzu, instalado no Laboratório de Análises Químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais.

O aparelho quantifica o carbono total (TC) (orgânico e inorgânico) e o carbono inorgânico (IC) existente na amostra e, por diferença o valor do carbono orgânico total é calculado, ou seja, $TOC = TC - IC$. A análise de carbono total é efetuada pela introdução da amostra no forno de combustão, onde todo o carbono é convertido em dióxido de carbono através da queima utilizando-se ar sintético. Este é medido num detector (analisador de infravermelho). A análise do carbono inorgânico é feita através da acidificação da amostra utilizando-se uma solução de HCl 2 mol/L em que o carbono inorgânico é convertido em dióxido de carbono e analisado no mesmo detector.

Como o efluente analisado contém somente carbono orgânico, uma vez que a água deionizada utilizada nos testes apresenta valores em ppm de IC (carbono inorgânico) considerados nulos, somente a análise de carbono total (TC) foi realizada.

Para manter a confiabilidade dos dados gerados, a cada batelada de leitura o “Branco” que no caso definiu-se como a água deionizada e o padrão de Biftalato de Potássio, utilizados para criar a curva de calibração.

3.4 PROCESSO DE FUNCIONALIZAÇÃO

3.4.1 Funcionalização

A etapa conhecida como merceirização antecipa o processo de tratamento com ácido cítrico. Esse procedimento é baseado nos trabalhos de ALTINISIK et al. (2010); ALTUDOGAN et al. (2007); HAUSSARD et al. (2003); MEDRADO (2011); e RODRIGUES et al. (2006). Segundo os autores, esse processo é fundamental para a

retirada de pigmentos, lignina e outros compostos solúveis, além de permitir uma maior exposição das hidroxilas. A Figura 36 apresenta a metodologia da etapa de preparação do biosorvente.

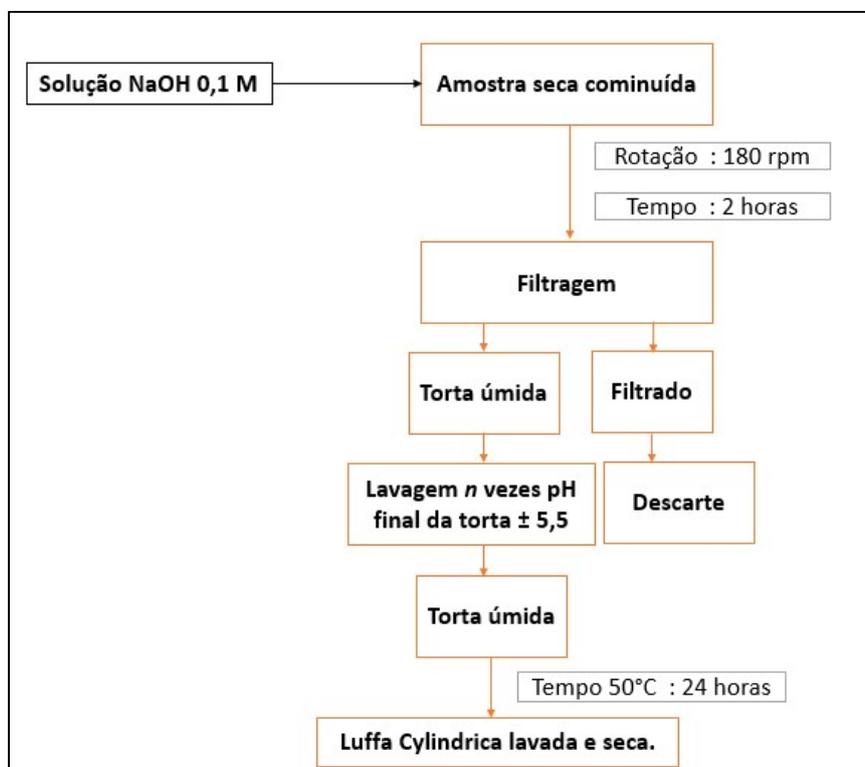


Figura 36- Metodologia da etapa de preparação da Luffa Cylindrica

O volume de 20 mL de solução 0,1 M de NaOH (pH= 13,1) foi adicionado para cada 1(uma) grama de bucha vegetal cominuída (50g/L) permanecendo a polpa em sistema agitado a 180 rpm por 2 horas. Após o período de agitação, filtrou-se a polpa, descartando-se o filtrado. A torta passou por um processo de lavagem em batelada com água destilada até o pH da água de lavagem permanecer por 3 (três) lavagens consecutivas na faixa de pH $\pm 5,5$ (pH natural da água destilada). A torta úmida foi seca em estufa por 24 horas em temperatura de 50 °C.

Para a comprovação da anulação de compostos orgânicos solúveis em água, a bucha já seca foi novamente lixiviada na razão de 20g/L com água destilada por um período determinado de 4 horas. O lixiviado foi analisado através da técnica de determinação do carbono orgânico total TOC, descrito no item 3.3. O ensaio foi feito em triplicata.

O fluxograma do processo de tratamento superficial utilizando ácido cítrico é representado na Figura 37. A metodologia é baseada nos trabalhos desenvolvidos por ALTUNDOGAN et al. (2007); ALTUNDOGAN et al, (2016); GONG et al. (2006) e SABAJ et al. (2011).

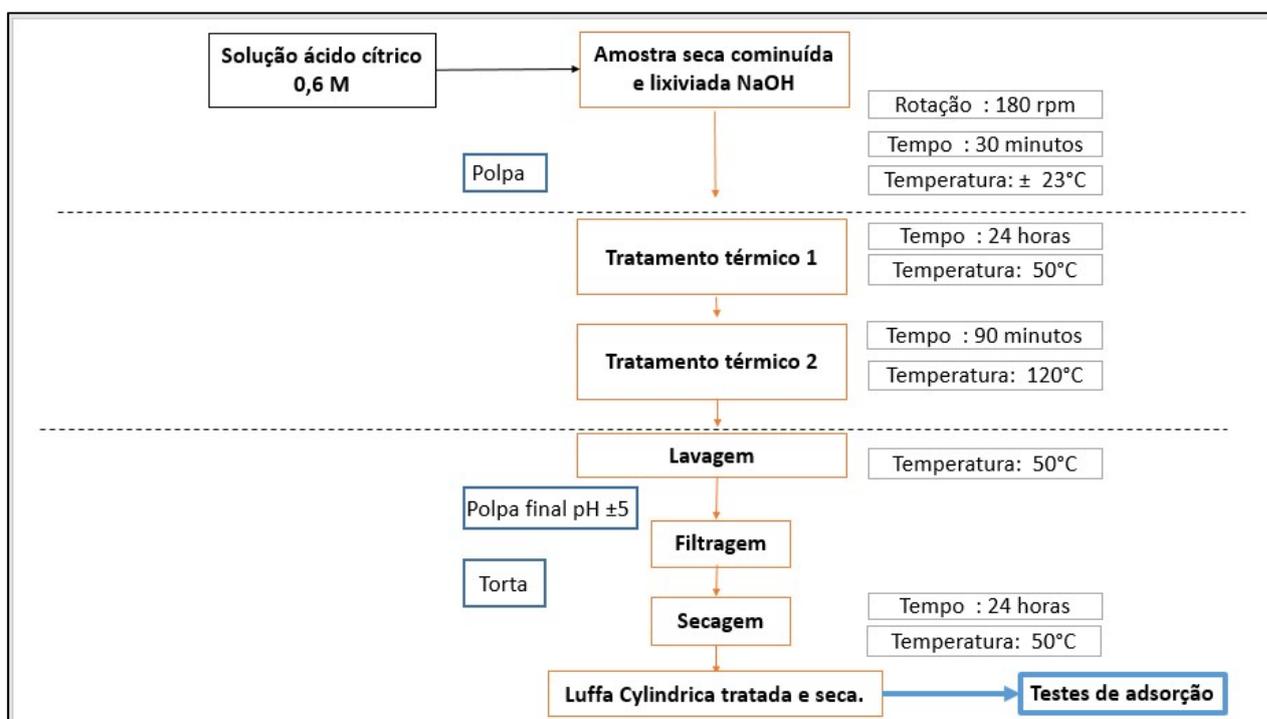


Figura 37: Fluxograma do processo de tratamento superficial com Ácido Cítrico.

Cada amostra de *Luffa Cylindrica* cominuída e lavada com NaOH 0,1 M é imersa em uma solução de ácido cítrico (Ácido Cítrico P.A- Vetec) com concentração de 1,2 M na proporção 1 g de bucha vegetal para 10 mL de solução de ácido cítrico. A polpa resultante é agitada a 180 rpm por 30 minutos em temperatura ambiente (26°C). Após o tempo de agitação, o processo de ativação térmica é iniciado. A polpa agitada é aquecida em temperatura de 50°C durante 24 horas (Tratamento térmico 1) e, em seguida, aquecida em temperatura de 120°C por 90 minutos (Tratamento térmico 2). O processo de aquecimento é realizado em estufa com temperatura controlada. Após a etapa térmica, a bucha vegetal funcionalizada é lavada com água destilada a 50°C sob agitação magnética, durante 60 min, com o objetivo de eliminar o ácido cítrico em excesso. Esse procedimento de lavagem realizado em batelada é repetido até que o pH da polpa permaneça durante três lavagens consecutivas na faixa de 5,5 (pH natural da água destilada). Após o processo de lavagem a fibra é colocada na estufa a 50°C por 24 horas.

A bucha vegetal já seca é armazenada em saco hermeticamente fechado dentro do dessecador, para sua utilização nos testes de adsorção.

Para a verificação da eficácia do aumento da adsorção através da etapa de funcionalização, foi realizado uma adsorção comparativa da eteramina pela Luffa Cylindrica in natura e funcionalizada.

O estudo foi feito de acordo com os procedimentos descritos na Figura 38 e Figura 39 para a bucha vegetal *in natura* e modificada com ácido cítrico, respectivamente.

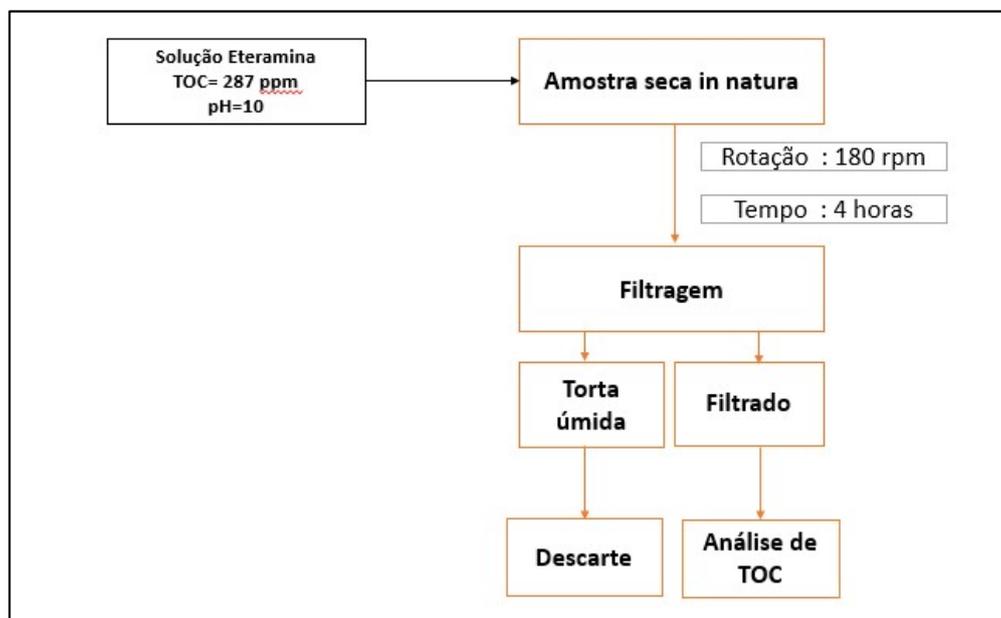


Figura 38: Metodologia do processo de adsorção de eteramina pela bucha in natura

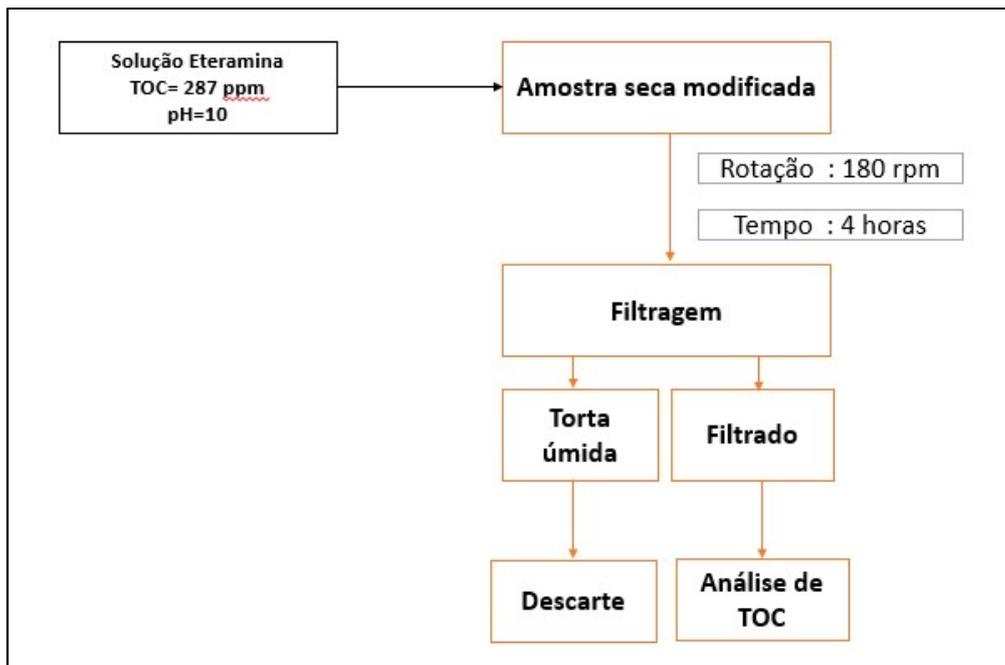


Figura 39: Metodologia do processo de adsorção de eteramina pela bucha modificada.

A eteramina utilizada nos estudos é a amina coletora Flotigam EDA-3B, produzida pela Clariant, apresentando uma cadeia carbônica com 10 carbonos e percentual de neutralização de 50% (PAPINI et al., 2001).

Para ambos os ensaios foram utilizados uma quantidade de 0,8g adsorvente/100 mL de solução de efluente sintético que apresenta concentração inicial em termos de carbono orgânico total (TOC) de 287 ppm. O pH definido em 10 favorece tanto a formação de espécies iônicas e espécies moleculares das eteraminas quanto a desprotonação dos carboxilatos presentes na bucha modificada. Para o ajuste do pH foi utilizada solução de NaOH 0,1 mol/L. Os ensaios foram realizados em erlenmeyers em triplicata. A temperatura foi a ambiente, situada entre 26 e 28 °C. A Figura 40 apresenta a montagem para a realização dos testes.



Figura 40- Montagem – Mesa agitadora de frascos para ensaios de adsorção

3.4.2 Caracterização da Bucha Vegetal Funcionalizada

Foram realizados os seguintes ensaios para caracterização da bucha vegetal funcionalizada.

- Espectroscopia de Infravermelho conforme item 3.2.1 para a identificação dos grupos funcionais
- Determinação do Potencial zeta conforme item 3.2.3 para a determinação da natureza elétrica do adsorvente funcionalizado.

3.5 ADSORÇÃO DA ETERAMINA PELA BUCHA VEGETAL FUNCIONALIZADA

O presente subitem apresenta o estudo cinético, a avaliação das isotermas de adsorção e aspectos termodinâmicos do sistema *Luffa Cylindrica* funcionalizada e eteramina. Os testes foram baseados nos trabalhos realizados por MAGRIOTIS et al. (2014);

MAGRIOTIS et al. (2010) e SALES et al. (2013). Triplicatas foram realizadas e as amostras do chamado “Branco” (água + bucha vegetal modificada) também foram coletadas para validar os testes e garantir que o carbono orgânico adsorvido pela bucha vegetal foi proveniente da eteramina. O desvio padrão máximo aceito para as triplicatas foi de 5%.

As soluções foram filtradas utilizando filtro de café da marca “3 Corações- nº 103” de porosidade 40 µm (VIANA, 2006). O filtrado foi recolhido em um frasco de vidro âmbar, para posterior análise de carbono orgânico total (TOC) e a torta descartada. O percentual (%) de remoção de eteramina pela bucha vegetal é a diferença entre a quantidade de eteramina (em termos de carbono orgânico) existente em solução antes do processo de adsorção e após o processo de adsorção, ou seja; o que permanece em solução. Assim a % Remoção é calculada pela Equação 13:

$$\frac{\text{TOC inicial}_{\text{eteramina}} - \text{TOC final}}{\text{TOC inicial}_{\text{eteramina}}} \times 100 \quad \text{Equação 13}$$

3.5.1 Cinética

Os ensaios foram realizados em batelada, segundo sistema a montagem apresentada na Figura 41.



Figura 41- Montagem utilizada para os ensaios cinéticos de adsorção de eteramina por *Luffa Cylindrica* modificada

As seguintes condições foram definidas:

- Temperatura: ambiente (± 28 °C).
- Concentração inicial da solução de eteramina: 200 ppm.
- Massa da bucha vegetal: 0,2 g.
- Granulometria da bucha vegetal: (-1,18 +0,45) mm.
- Volume da solução: 20 mL (relação 10g/L).
- pH de solução: 10,0.
- Tempos: (5, 10, 30, 45, 60, 120, 1440, 2880) min.

A eteramina utilizada no presente trabalho é produzida pela empresa *Clariant* e codificada como EDA-3B. Para a solução de 200 ppm, uma solução mãe de 2000 ppm foi produzida pesando-se na balança analítica 2 g de eteramina EDA-3B e completando-se o volume com água destilada o balão volumétrico de 1000 mL. Utilizando-se a Lei de Diluição de Ostwald ($C_1V_1=C_2V_2$), uma alíquota de 50 mL da solução mãe foi adicionada ao balão de 500 mL complementando com água destilada o volume restante e produzindo assim a solução de 200 ppm.

Para o ajuste do pH da solução, que apresenta caráter ácido devido à adição da bucha vegetal modificada com ácido cítrico, foram adicionadas gotas de solução de NaOH (0,1 M).

Os modelos de Pseudo 1ª ordem e Pseudo 2ª ordem foram testados com o intuito de se prever qual melhor se aplica ao estudo em questão e, conseqüentemente, descrever o tipo de mecanismo que representa a adsorção da eteramina pela bucha vegetal.

3.5.2 Estudo das variáveis de processo

As variáveis pH e massa de adsorvente/volume de solução foram avaliadas. A montagem foi a mesma apresentada na Figura 41.

pH

As seguintes condições foram definidas:

- Temperatura: ambiente (± 28 °C).
- Concentração inicial da solução de eteramina: 200 ppm.
- Massa da bucha vegetal: 0,2 g.
- Granulometria da bucha vegetal: (- 1,18 +0,45) mm.
- Volume da solução: 20 mL (relação 10g/L).
- pH de solução: 4,7,10 e 12.
- Tempo: 120 min.

Para o ajuste do pH da solução, foram adicionadas gotas de solução de NaOH (0,1 M). Não houve a necessidade do ajuste ácido pelo fato de a bucha vegetal inserida na solução de eteramina apresentar pH na faixa de 4.

Relação massa de adsorvente/volume de solução (g/ml)

Para avaliar o efeito da razão massa de bioadsorvente/solução realizaram-se os ensaios nas seguintes condições:

- Temperatura: ambiente (± 28 °C).
- Concentração inicial da solução de eteramina: 200 ppm.
- Granulometria da bucha vegetal: (- 1,18 +0,45) mm.
- Massa da bucha vegetal: (0,2; 0,4; 0,6) g.
- Volume da solução: 20 mL.
- Razão: (10, 20, 30) g bucha /L de solução de eteramina
- pH de solução: 10,0.
- Tempo: 120 min.

Para o ajuste do pH da solução, foram adicionadas gotas de solução de NaOH (0,1 M). Não houve a necessidade do ajuste ácido pelo fato de a bucha vegetal inserida na solução de eteramina apresentar pH na faixa de 4.

3.5.3 Isotermas de adsorção

Para a construção das isotermas de adsorção, as seguintes condições foram avaliadas:

- Temperatura: (30, 35 e 40°) C
- Concentração inicial da solução de eteramina: (15, 25 50, 100,200) ppm
- Massa da bucha vegetal: 0,2 g.
- Granulometria da bucha vegetal: (-1,18 +0,45) mm.
- Volume da solução: 20 mL (relação 10g/L).
- pH de solução: 10,0
- Tempo: 120 min.

Foram realizados ensaios em 3 (três) temperaturas diferentes com o propósito de avaliar a termodinâmica do processo. Dessa maneira, o processo de adsorção foi executado em montagem diferente da apresentada na Figura 41. Foi utilizada a Incubadora- SHAKER SL-22 da marca Solab para obter o controle da temperatura. Como o equipamento apenas aquece (não há um sistema de resfriamento) e, os ensaios foram realizados no mês de novembro, 30 °C foi a menor temperatura atingida. A Figura 42 apresenta o equipamento utilizado para os ensaios de adsorção com temperatura controlada.

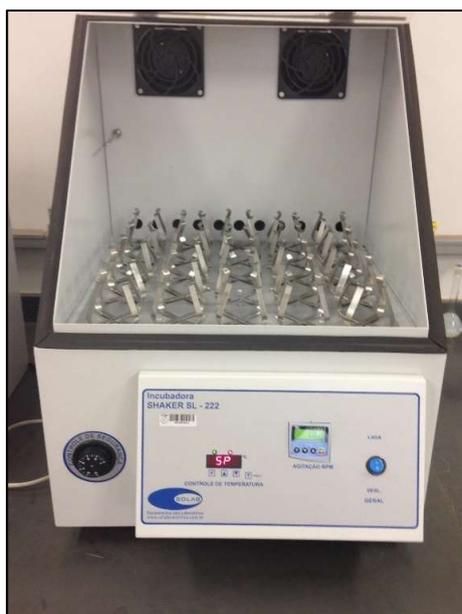


Figura 42- Montagem utilizada para o estudo de adsorção

Os modelos de Langmuir, Freudlich, Sips e Redlich- Peterson foram avaliados com o intuito de se predizer se algum deles representava o processo de adsorção da eteramina pela bucha vegetal.

4 RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 PREPARAÇÃO DA LUFFA CYLINDRICA

A Figura 43 apresenta as etapas do processo de limpeza da bucha vegetal utilizando somente água destilada..

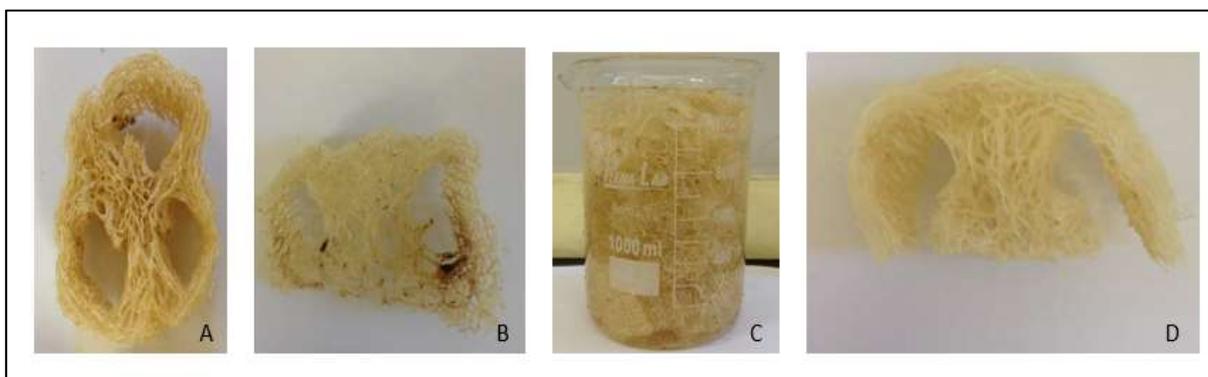


Figura 43: Etapas da limpeza da bucha vegetal: A) divisão do comprimento, B) corte pela metade C) imersão em água, D) bucha vegetal limpa e seca.

Após o tempo de 30 minutos pré-determinado para o peneiramento a seco, a massa de bucha retida em cada peneira foi pesada. A Figura 44 apresenta a massa retida em cada peneira de números 1 a 8 com as seguintes aberturas: 2,00mm, 1,41mm; 1,18 mm; 425 μ m; 300 μ m; 150 μ m; 106 μ m; Fundo.



Figura 44- Massa de bucha vegetal retida.

A curva de distribuição granulométrica do material é apresentada na Figura 45. É importante ressaltar que cada amostra de bucha irá apresentar uma distribuição diferente, porém, fixando o tempo de moagem e de peneiramento, o comportamento de todas é similar (d_{80} , d_{50} , d_{10}). A amostra apresentou o d_{80} na faixa de 1,0 mm e d_{10} em 100 μ m.

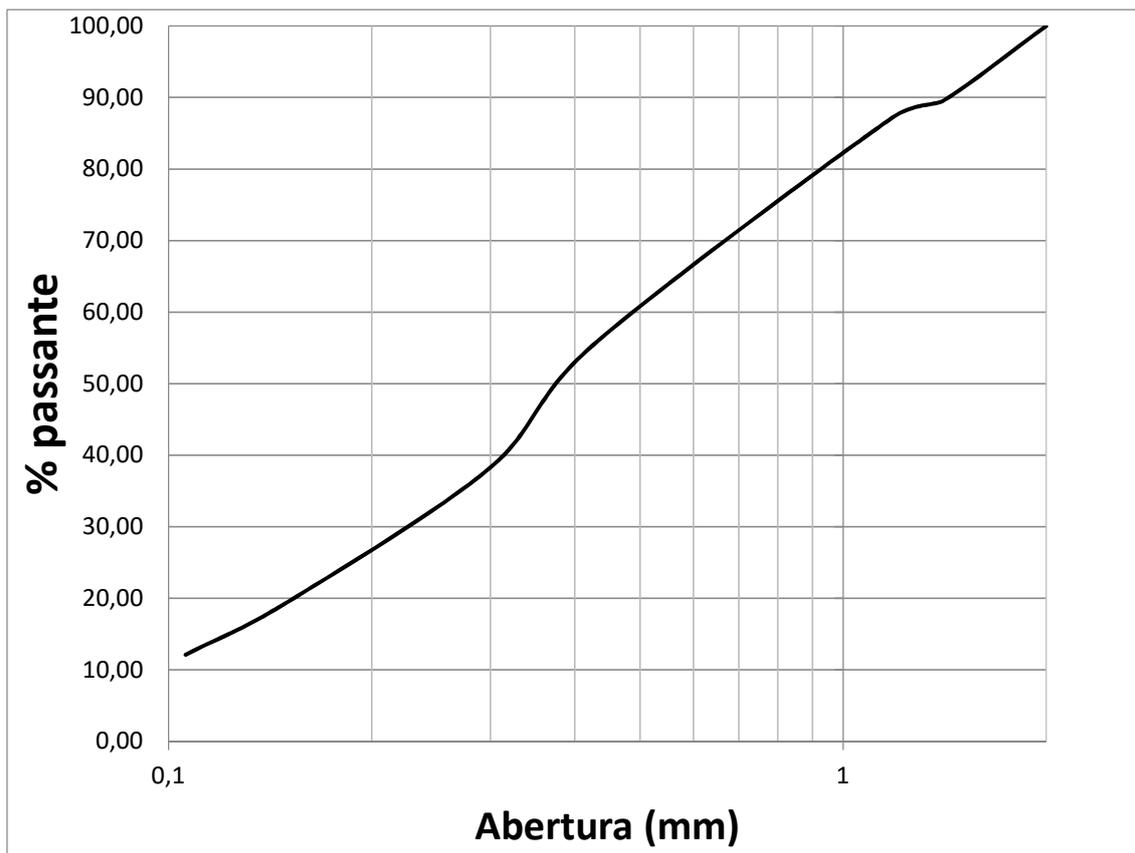


Figura 45- Distribuição granulométrica da Luffa Cylindrica

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS GRUPOS FUNCIONAIS

A Figura 46 apresenta o espectro de infravermelho da *Luffa Cylindrica in natura* após passar pelo processo de limpeza detalhado no item 3.1. Foi gerado um espectro transmitância (%) versus comprimento de onda (cm^{-1}) entre as faixas de 4000-400 cm^{-1} .

As principais bandas determinadas são apresentadas na Tabela X (ALTINISK et al., 2010, GHALI et al, 2011, OLIVEIRA, 2007, SILVERSTEIN, 1987, SIQUEIRA et al., 2010, TANOBE et al, 2005) e identificadas por números no espectro.

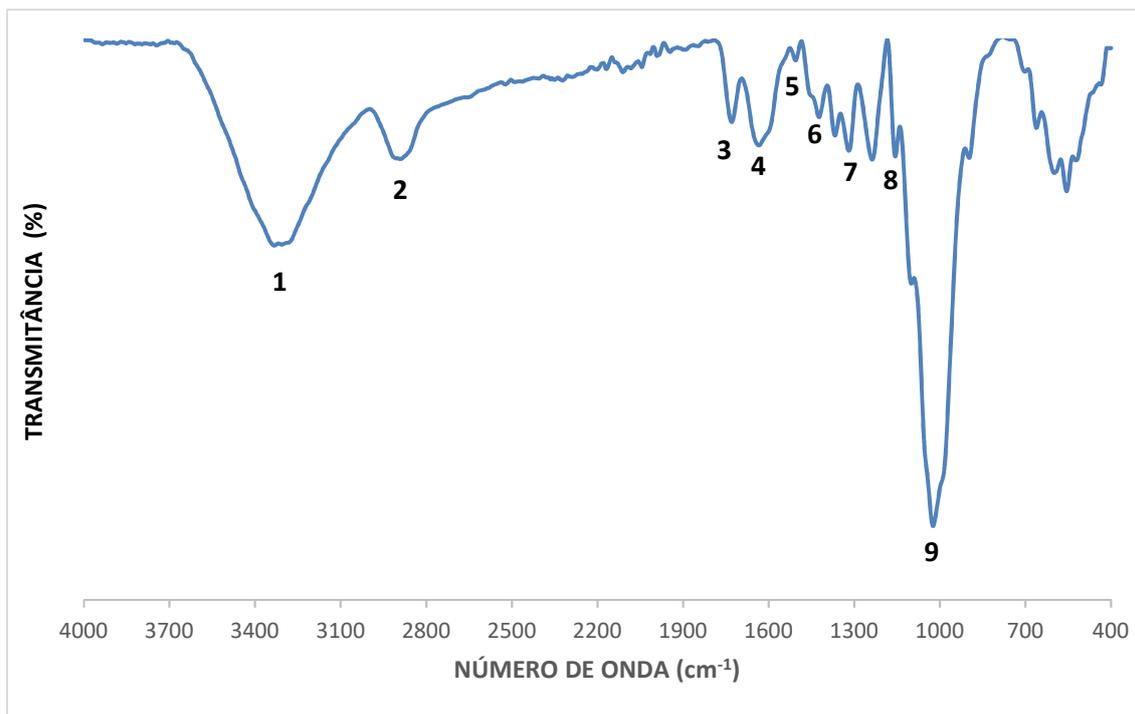


Figura 46- Espectro de infravermelho da *Luffa Cylindrica*

Tabela X- Principais grupos presentes na *Luffa Cylindrica* in natura

Id.	Nº onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1	3330	Vibração axial das hidroxilas (OH) da celulose - carbonos 2, 3 e 6 da glucose.
2	2990	Vibração axial da ligação C-H associada à estrutura da lignina.
3	1730	Vibração do grupo acetal das cetonas e grupos carboxílicos (C=O).
4	1634	H-O-H absorvida.
5	1506	Vibração das ligações C-H dos anéis de benzeno presentes nas ligninas.
6	1423	Vibração das ligações CH ₂ das celulosas.
7	1367-1320	Vibração das ligações C-OH (alcoóis) presentes na celulose.
8	1155	Vibração das ligações C-OR presentes na celulose.
9	1022	Vibrações envolvendo ligações C-H, C-N, C-O.

Pode-se concluir que a bucha vegetal é composta por vários grupos orgânicos constituídos por cadeias carbônicas lineares, insaturadas e anéis aromáticos. As hidroxilas das celulosas, que conferem a hidrofiliabilidade a *Luffa Cylindrica* e que é também um sítio ativo conforme destacado no item 2.2.5, apresentam um dos picos (3330 cm⁻¹) mais característico da bucha vegetal e, em geral, dos materiais lignocelulósicos.

4.3 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA E POROSIDADE

A área superficial específica obtida pelo método dos multipontos é de 22,47 m²/g para a bucha vegetal com granulometria (- 1,18 +0,45) mm. Este valor é bastante inferior aos valores usuais de área superficial de carvões ativados, que podem apresentar o valor de até 1000 m²/g conforme reportado por Ruthven (1984). Porém, comparada aos demais bioadsorventes, a *Luffa Cylindrica* apresenta uma ASE considerada não muito pequena (Tabela XI).

Tabela XI- Área superficial específica de diferentes biosorventes

Adsorvente	ASE (m ² /g)	Referência
Serragem <i>in natura</i>	0,5	Asadi et al., 2008
Casca de arroz	0,7	Asadi et al., 2008
Casca de árvore	0,8	Haussard et al. 2003
Cinzas de borracha de pneu	1,9	Mousavi et al., 2010
Vermiculita Hidrofobizada	3,1	Silva Jr et al., 2003
Casca de Tucumã	13,1	Magriotis et al., 2014
Luffa Cylindrica	22,5	
Casca de banana	21,0	Demir et al., 2008
Casca de laranja	24,0	Demir et al., 2008
Macaúba	63,7	Vieira et al., 2012
Bagaço de cana	312,0	Brandão, 2006

A *Luffa Cylindrica* possui poros na faixa dos mesoporos com diâmetro médio de 2,16 nm e volume médio de 0,011 cm³/g. De acordo com a isoterma de adsorção obtida pelo método BJH essa pode ser assemelhada ao tipo V segundo BDDT (Brunauer, Deming, Deming e Teller) que representa adsorventes mesoporosos.

Natureza elétrica da interface

A Figura 47 apresenta a curva de potencial zeta da bucha vegetal a temperatura de 26°C. Para valores de pH extremos na faixa ácida (pH =2) e na faixa básica (pH =12) não foi possível medir o potencial zeta devido à velocidade muito elevada das partículas proporcionada pelo campo elétrico.

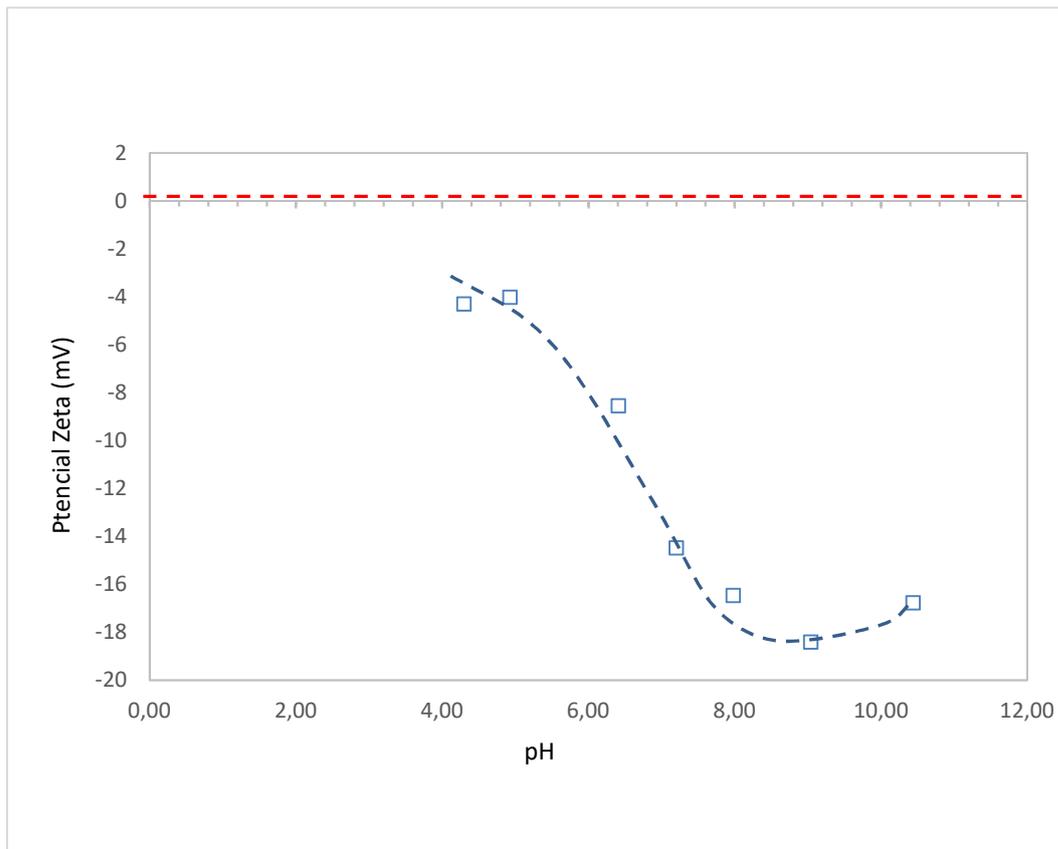


Figura 47- Potencial zeta para a Luffa Cylindrica in natura em meio aquoso, pH ajustado com temperatura de 26°C.

A bucha vegetal apresenta ponto isoelétrico em torno de pH 2 e superfície carregada negativamente em toda faixa de pH estudada (4-10) associada a presença de grupos carboxílicos (VIEIRA et al., 2012) e que estão identificados no espectro de infravermelho apresentado na Figura 46. Isso significa que o material apresenta uma boa afinidade com compostos catiônicos.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO MATERIAL

4.4.1 Ensaio de determinação do grau de hidrofobicidade

A Figura 48 apresenta o sistema heterogêneo água-petróleo. Observa-se que, devido à coloração do petróleo, as fases são nitidamente identificadas.



Figura 48: Mistura heterogênea para ensaios de hidrofobicidade.

A Figura 49 e Figura 50 apresentam imagens dos sistemas durante os ensaios estático e dinâmico.

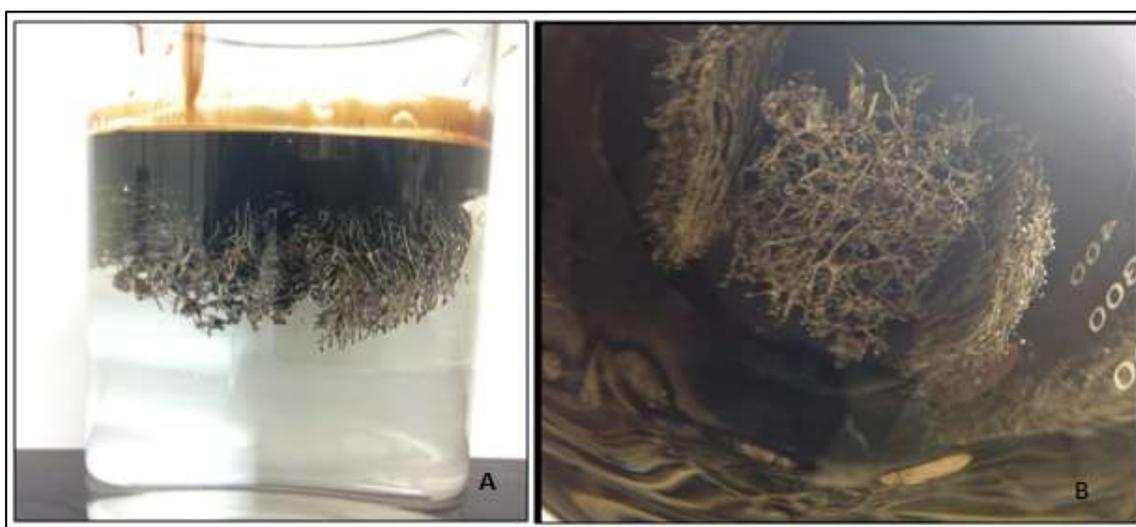


Figura 49: Imagens do sistema estático durante o ensaio de avaliação do grau de hidrofobicidade A) vista frontal B) vista por baixo



Figura 50: Resultado de hidrofobização- sistema dinâmico

Conforme já definido na literatura, a *Luffa cylindrica* apresenta maior afinidade pelo meio aquoso, polar por apresentar diversos grupos hidrofílicos. Nos resultados dos ensaios estáticos (Figura 49), a bucha vegetal lentamente se deslocou para o meio aquoso. A imagem vista por baixo (49-B) indica claramente que a fibra tem preferência pela água e, por apresentar densidade menor que a mesma ($0,92\text{g/cm}^3$), manteve-se na parte superior. Os ensaios dinâmicos comprovaram a sua hidrofiliicidade e o sistema estabilizou mais rapidamente que nos ensaios estáticos. Observa-se na Figura 50 algumas gotas de petróleo aprisionadas entre as fibras da bucha vegetal devido à agitação, porém, não comprometendo o seu caráter hidrofílico.

Comparando o resultado com demais bioadsorventes, a Figura 51 apresenta os resultados do ensaio estático desenvolvido por FERREIRA (2009) para a fibra de algodão, caracterizada como hidrofóbica e a fibra de sisal, caracterizada como hidrofílica. Nota-se que a *Luffa cylindrica* se assemelha aos resultados obtidos por este autor com o sisal.

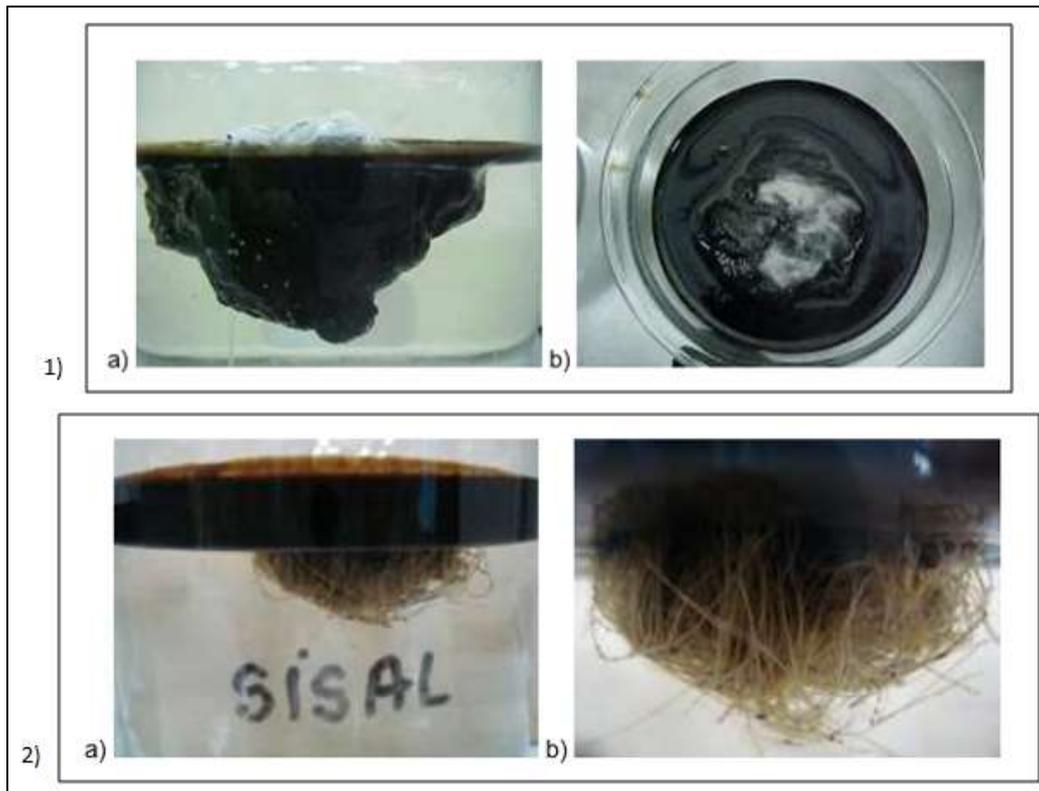


Figura 51: Resultado dos ensaios de avaliação do grau de hidrofobicidade 1) Fibra de algodão; 2) Sisal
Fonte: FERREIRA, (2009).

4.4.2 Capacidade de sorção

O grau de sorção de petróleo pela bucha vegetal in natura, conforme esperado, é baixo, e varia com o tempo de contato entre 20 e 60 min entre 2,095 a 2,562 g de petróleo/g de biosorvente, respectivamente, obtidos a partir dos dados da Tabela XII.

Tabela XII- Resultado de capacidade de sorção- Petróleo

Ensaio	Capacidade de sorção
Dia	13/10/2016
Temperatura	27 °C
Fluido	Petróleo

Teste	Tempo (min)	20	40	60
1	Massa $m_{In\ natural}$	0,509	0,511	0,504
	Massa m_{Ad}	1,574	1,714	1,807
	GS	2,092	2,354	2,585
2	Massa $m_{In\ natural}$	0,512	0,514	0,509
	Massa m_{Ad}	1,562	1,693	1,852
	GS	2,051	2,294	2,639
3	Massa $m_{In\ natural}$	0,517	0,519	0,505
	Massa m_{Ad}	1,624	1,676	1,749
	GS	2,141	2,229	2,463
Resultado	Média	2,095	2,292	2,562
	Desvio padrão	0,033	0,019	0,052

O desvio padrão foi baixo, o que confirma que o ensaio garante resultados confiáveis com baixo desvio padrão nas medidas. A Tabela XIII apresenta os resultados obtidos para a sorção de água.

Tabela XIII- Resultado de capacidade de sorção- Água

Ensaio	Capacidade de sorção
Dia	17/10/2016
Temperatura	29 °C
Fluido	Água

Teste	Tempo (min)	20	40	60
1	Massa $m_{In\ natural}$	0,512	0,509	0,498
	Massa m_{Ad}	4,098	4,334	4,695
	GS	7,004	7,515	8,428
2	Massa $m_{In\ natural}$	0,517	0,514	0,51
	Massa m_{Ad}	4,157	4,555	4,677
	GS	7,041	7,862	8,171
3	Massa $m_{In\ natural}$	0,521	0,513	0,507
	Massa m_{Ad}	4,222	4,398	4,541
	GS	7,104	7,573	7,957
Resultado	Média	7,049	7,650	8,185
	Desvio padrão	0,062	0,114	0,084

Observou-se também um aumento de aproximadamente 14% na sorção de água entre 20 a 60 min. O desvio padrão foi baixo, o que confirma que o ensaio garante resultados confiáveis com baixo desvio padrão nas medidas.

Para o tempo de contato avaliado, verificou-se que a *Luffa Cylindrica* apresenta uma capacidade de sorção de água aproximadamente 70% superior à sua capacidade de sorção por petróleo/compostos orgânicos (Figura 52). Esse resultado é coerente com a sua característica hidrofílica.

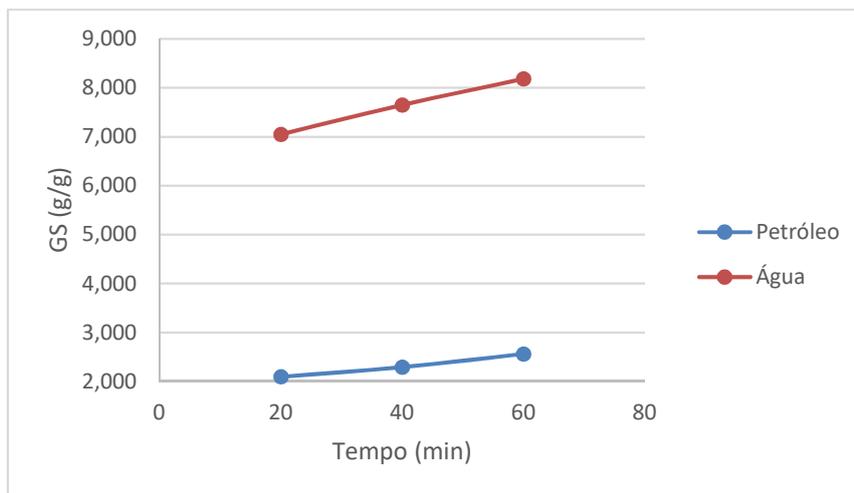


Figura 52: Capacidade de sorção de petróleo e de água pela *Luffa Cylindrica* em função do tempo de contato

4.5 FUNCIONALIZAÇÃO

Após a lavagem com hidróxido de sódio (Figura 53) a polpa resultante do processo de merceirização (A) apresentou uma coloração amarela quando comparada a lavagem da bucha com água destilada (B), decorrente da lixiviação de compostos solúveis.

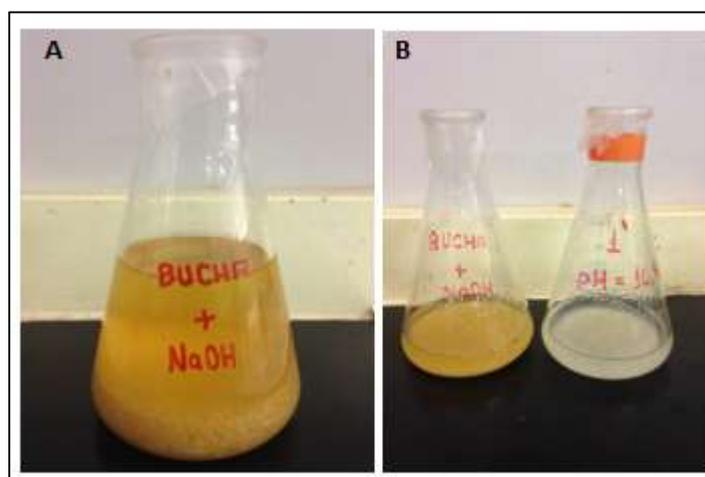


Figura 53- Polpa após o processo de lavagem básica (A) e comparação com a *Luffa Cylindrica* lavada com água destilada (B)

A bucha vegetal lavada com hidróxido de sódio e seca foi novamente lavada com água para verificar a extensão da lixiviação dos compostos orgânicos solúveis em água. De acordo com os resultados obtidos a quantidade de carbono orgânico total encontrado no lixiviado se assemelha ao valor detectado pelo aparelho para a água deionizada: (0,005

$\pm 0,0006$) ppm. Isso significa que não houve mais solubilização de compostos orgânicos para a solução e, conseqüentemente, não irá interferir na etapa de tratamento superficial e de adsorção. A Figura 54 apresenta o espectro de infravermelho comparativo entre a bucha vegetal *in natura* e a bucha vegetal lavada com NaOH.

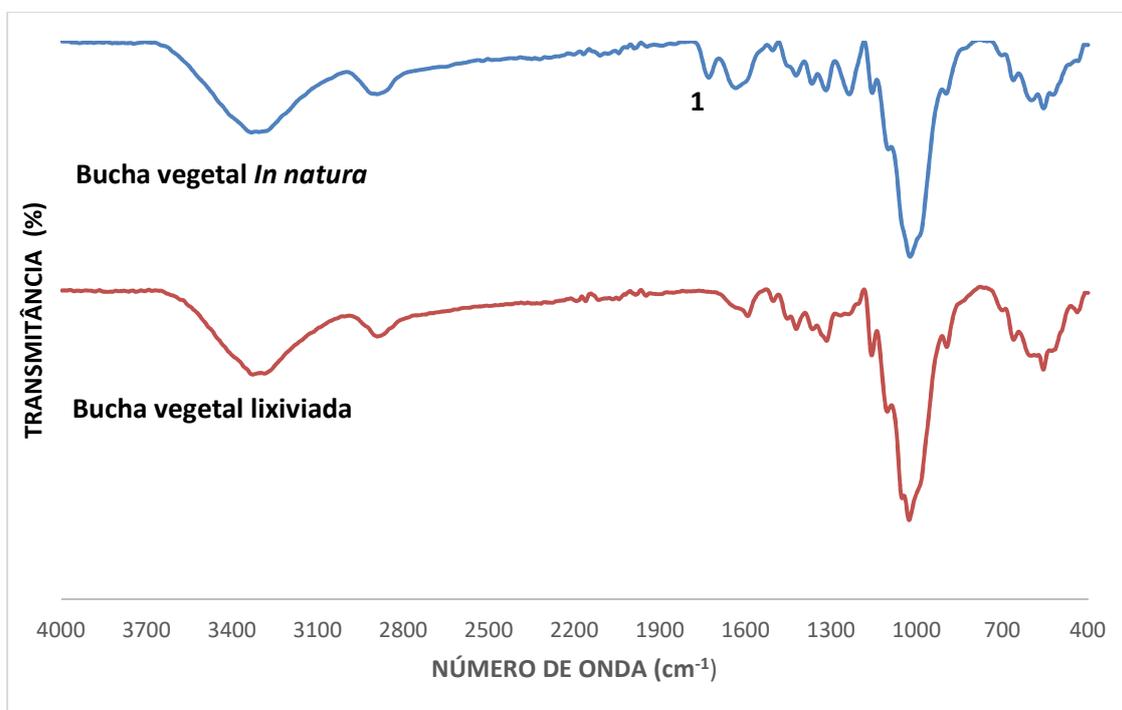


Figura 54- Espectro de infravermelho da Luffa Cylindrica

Observa-se o desaparecimento das bandas no intervalo de comprimento de onda 1800-1600 cm^{-1} (identificado pelo número 1) correspondentes aos grupos C=O (de ácidos carboxílicos e cetonas) da hemicelulose. Esses grupos lixiviáveis provavelmente foram os responsáveis pela coloração amarelada apresentada na Figura 53.

A Figura 55 apresenta os espectros da bucha vegetal lavada com NaOH e submetida ao tratamento com ácido cítrico.

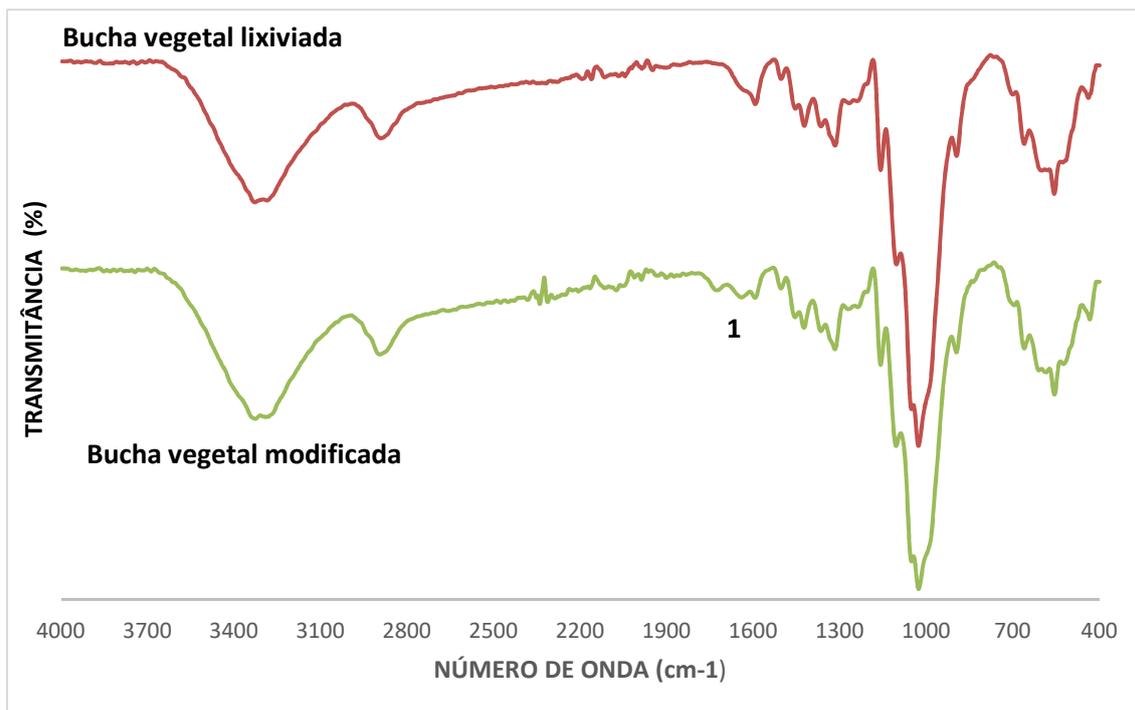


Figura 55: Comparativo de espectros IV da bucha lavada com solução de hidróxido de sódio 0,1M e tratada quimicamente com solução de ácido cítrico.

De acordo com os espectros, observa-se que a principal diferença entre a bucha vegetal lavada e a bucha vegetal funcionalizada com ácido cítrico é detectada na faixa dos grupos carboxílicos (C=O) identificada por 1 na faixa de 1600-1800 cm^{-1} . Observa-se uma pequena banda nessa faixa no espectro do infravermelho da *Luffa Cylindrica* modificada, garantindo que a essa banda composta apenas por grupos ativos, uma vez que na etapa de merceirização grupos (C=O) das cetonas foram lixiviados. Qualitativamente, pode-se afirmar que houve uma modificação química na superfície da *Luffa Cylindrica*.

A Figura 56 apresenta o gráfico de Potencial Zeta x pH para a bucha vegetal *in natura* e para a bucha vegetal modificada com ácido cítrico.

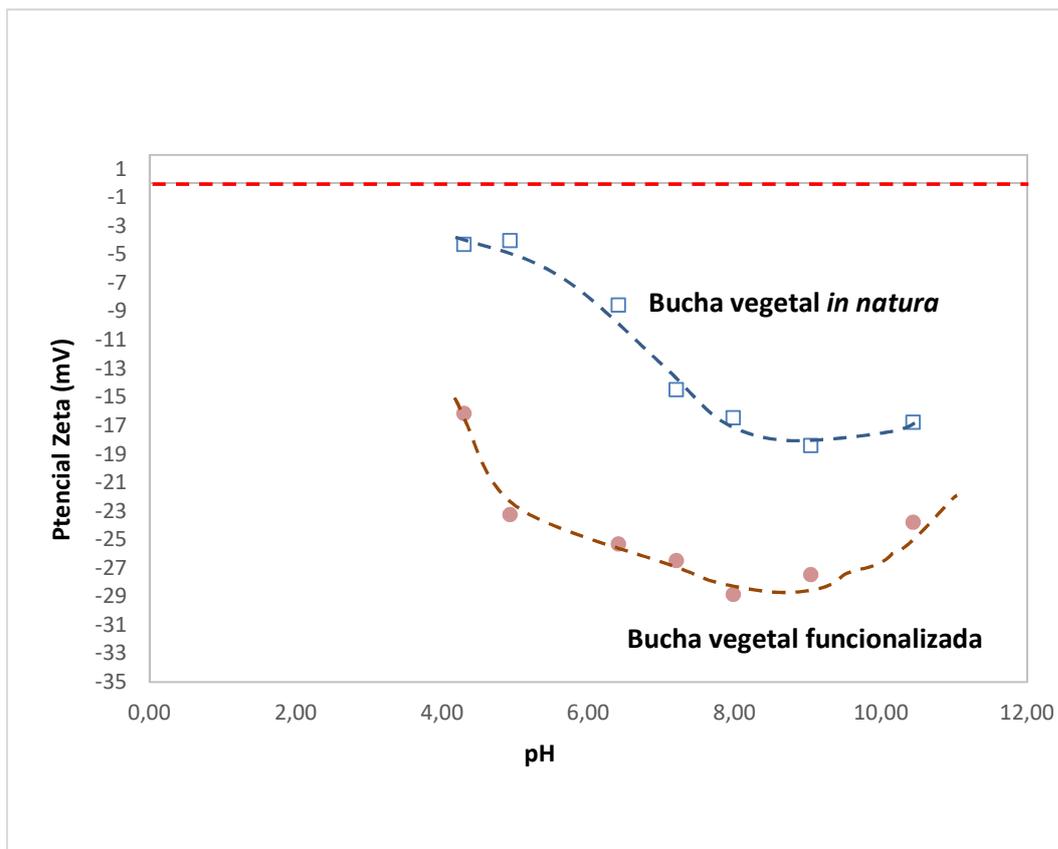


Figura 56: Curva de Potencial Zeta versus pH para a bucha vegetal e modificada com ácido cítrico

Ambos os adsorventes: *in natura* e modificados exibem um potencial negativo tanto em meio ácido quanto em meio básico, porém, o adsorvente modificado exibe potencial zeta mais negativo em comparação com a bucha vegetal *in natura*. O potencial elétrico da bucha modificada cresce de valor à medida que se aumenta o pH do sistema devido à ionização dos grupos carboxílicos, (PISARI et al., 2013; VIEIRA et al., 2012). Dessa maneira, a permanência e o aumento do potencial negativo para a *Luffa Cylindrica* modificada garante uma maior afinidade por compostos catiônicos em processos eletrostáticos como é o caso da eteramina em sua forma iônica. (SALES et al., 2013).

De acordo com o estudo comparativo de adsorção da eteramina (pH 10, 26°C, 287 ppm eteramina) obteve-se um carregamento de $3,86 \pm 1,02$ mg/g para o biosorvente *in natura* e de $8,71 \pm 2,95$ mg/g para a bucha modificada, o que foi atribuído ao aumento de grupos carboxílicos na estrutura da *Luffa Cylindrica*. Com a introdução dos íons carboxílicos em um pH que favorece a ionização dos mesmos, houve um aumento de aproximadamente 60% no carregamento da eteramina pela bucha vegetal. Como a adsorção apresenta caráter eletrostático, a introdução de grupos aniônicos na estrutura da *Luffa Cylindrica*

favoreceu o aumento do carregamento devido ao aumento da carga negativa apresentada pelo adsorvente.

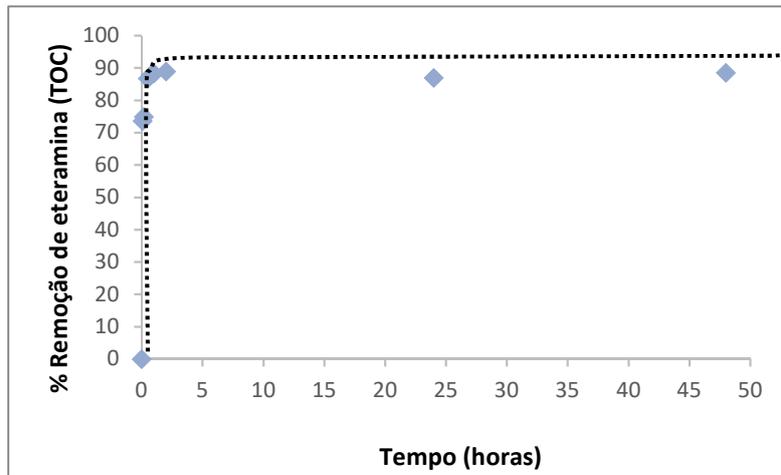
Dessa maneira, através dos resultados obtidos, pode-se concluir que o processo de funcionalização com ácido cítrico foi efetivo, justificado pelo aumento do carregamento de eteramina pelo adsorvente modificado sob as mesmas condições de trabalho.

4.6 ADSORÇÃO DA ETERAMINA PELA BUCHA VEGETAL FUNCIONALIZADA

4.6.1 Cinética

A figura 57 apresenta as curvas cinéticas. De acordo com os resultados apresentados, observa-se que a adsorção pela *Luffa Cylindrica* funcionalizada atinge o equilíbrio após 1 (uma) hora de ensaio, com remoção de, aproximadamente, 85% de eteramina em termos de carbono orgânico total (TOC). Resultados de tempos de equilíbrio semelhantes também são observados para outros materiais lignocelulósicos (ALTUNDOGAN et al., 2007; PITSARI et al., 2013; SAJAB et al., 2013) cujo adsorvato é de origem catiônica.

a)



b)

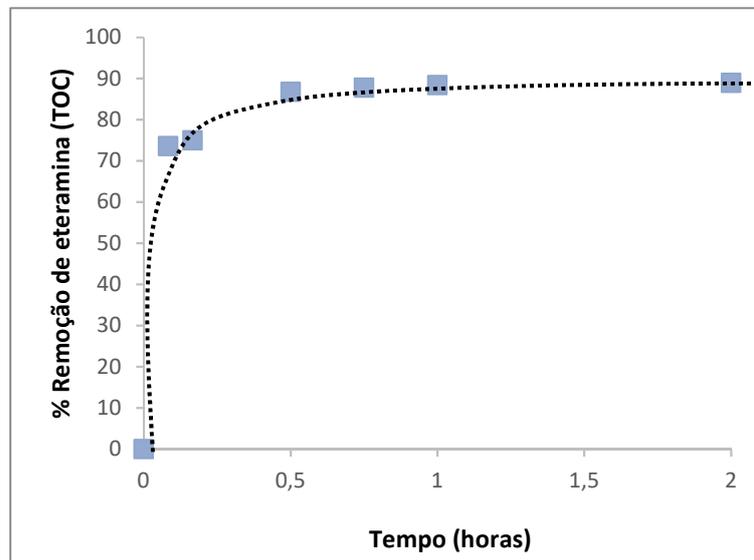


Figura 57- Cinética de adsorção da eteramina pela bucha vegetal.
(a) dois dias (b) duas horas. (Temp: 28°C; 10g/L; pH 10, 200ppm)

A Figura 58 apresenta os gráficos dos ajustes dos modelos cinéticos para o de pseudo primeira-ordem (a) e pseudo segunda-ordem (b).

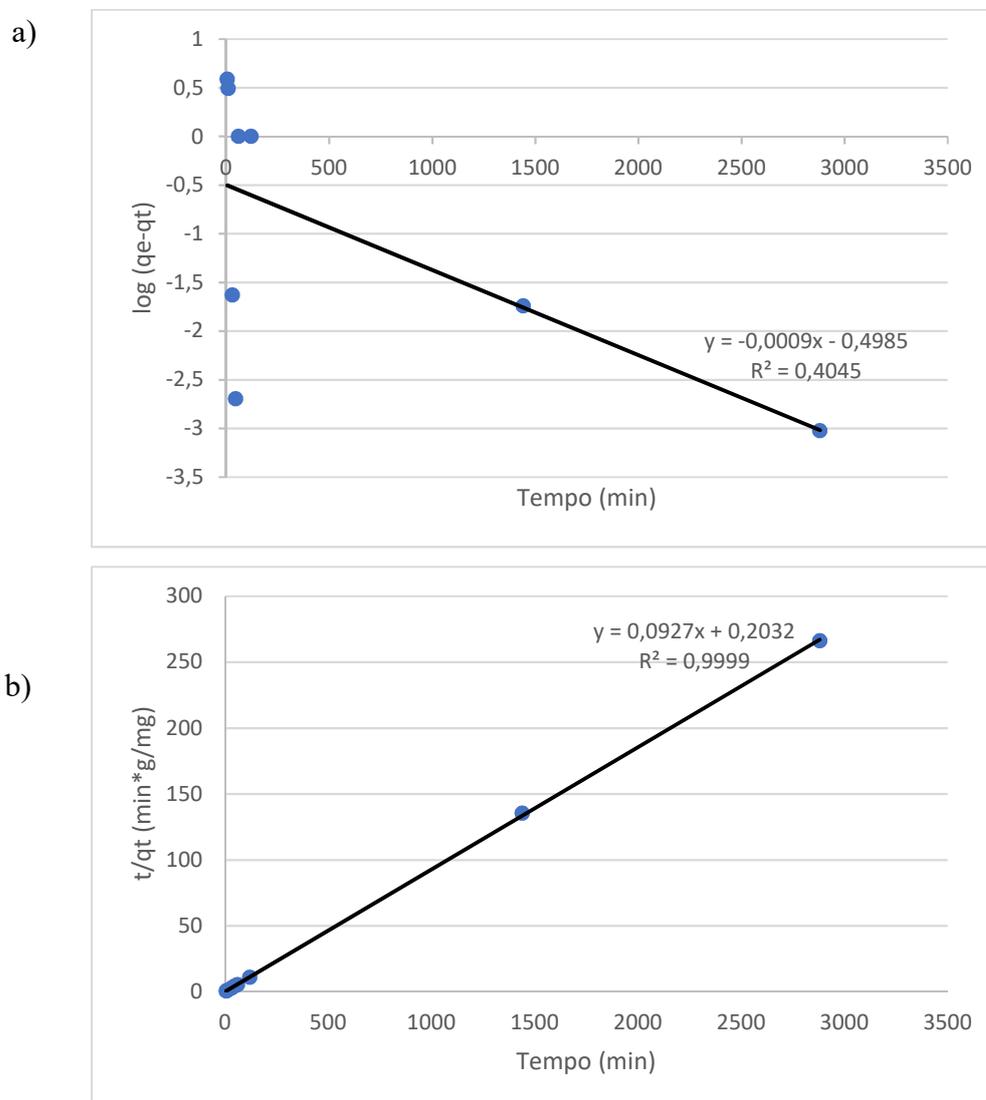


Figura 58- Modelo cinético Pseudo 1ª ordem (a) e Pseudo 2ª ordem (b)

Observa-se que o modelo de pseudo 2ª ordem ajustou-se aos dados cinéticos, fornecendo um coeficiente de correlação R^2 igual a 0,999. A partir do modelo, foi determinado o carregamento experimental máximo ($q_{e_exp}=10,79\text{mg/g}$) e o carregamento teórico máximo ($q_{e^*}=10,8\text{mg/g}$) obtido na linearização dos modelos nas condições experimentais avaliadas. O valor da constante cinética foi de $0,0433\text{g/mg}\cdot\text{min}$.

De acordo com MAGRIOTS et al. (2014) este modelo indica que a adsorção de eteramina pela bucha vegetal é controlada pela interação entre as moléculas de eteramina e os grupos

funcionais da superfície da *Luffa Cylindrica*. WABAIDUR et al. (2017) descreve que esse modelo é controlado majoritariamente pela quimissorção, compartilhando ou transferindo elétrons na interface adsorvente-adsorvato. No entanto, GONG et al. (2006) em seu trabalho de remoção do corante têxtil malaquita verde pela casca de arroz modificada, apresentou em seus resultados o modelo de adsorção ajustado na isoterma de Freundlich e seu ajuste cinético de pseudo 2ª ordem, o que comprova que não é absoluta a afirmativa que o modelo de pseudo 2ª ordem caracteriza uma adsorção como química, podendo assim ser um processo misto.

4.6.2 Estudo das variáveis de processo

A Figura 59 apresenta o resultado da avaliação do pH da solução no processo de adsorção da eteramina pela bucha vegetal funcionalizada e seus respectivos erros.

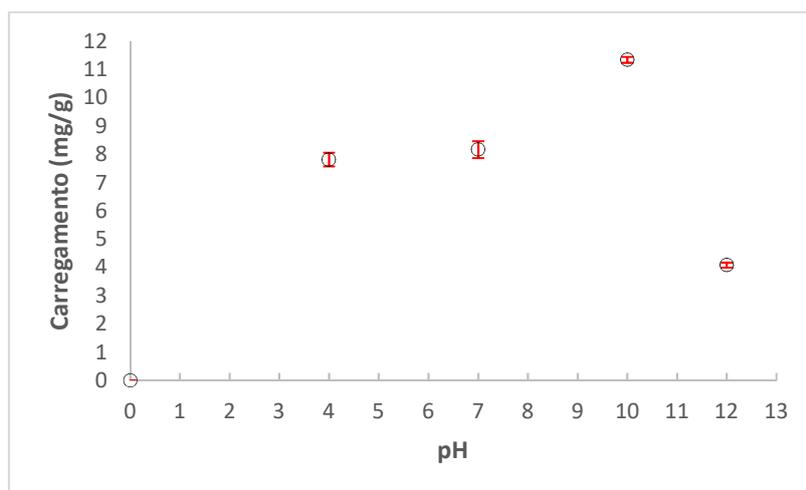


Figura 59- % Carregamento x pH do sistema (Temp: 28°C; 10g/L; 200ppm, 2h)

De acordo com os resultados, em meio ácido o carregamento é de 7,82 mg/g aumentando em 45 % quando o pH está em 10,0 (carregamento de 11,35 mg/g) com remoção máxima de 88,5% de eteramina da solução. Em pH 12 há uma queda brusca de 64% no carregamento (4,08 mg/g).

A Tabela XIV apresenta as características do adsorvato, adsorvente e da adsorção em função do pH.

Tabela XIV- Característica do adsorvato, adsorvente e da adsorção em função do pH

Adsorvato		Adsorvente - Bucha Vegetal		Adsorção
pH	Amina	Potencial zeta (MV)	Grupos carboxílicos	Amina+ Bucha
4	predominante iônica	-15	não ionizados	Pouco favorecida
7	predominante iônica	-27	ionizados	Favorecida
10	50% ionizada	-28	ionizados	Favorecida
12	predominante molecular	-23	ionizados	Pouco favorecida

Observa-se que a queda brusca de remoção de eteramina em pH 12 se dá devido a característica molecular da eteramina e que em pH 10,0 o caráter iônico-molecular associado a uma elevada carga superficial da bucha vegetal favoreceu positivamente a remoção da eteramina pela bucha vegetal.

Esse resultado indica que o processo de adsorção da eteramina pela bucha vegetal é afetado tanto pela dissociação da eteramina como pela carga superficial da bucha vegetal comprovando que há uma interação de forças eletrostáticas entre a amina catiônica e a superfície da bucha vegetal carregada negativamente.

Pode-se afirmar também que, para a *Luffa Cylindrica* nas condições apresentadas no trabalho, o fator predominante para a adsorção é a interação adsorvente-adsorvato

A Figura 60 apresenta a curva de carregamento de eteramina (mg/g) em função da razão massa de adsorvente/volume de solução (g/L).

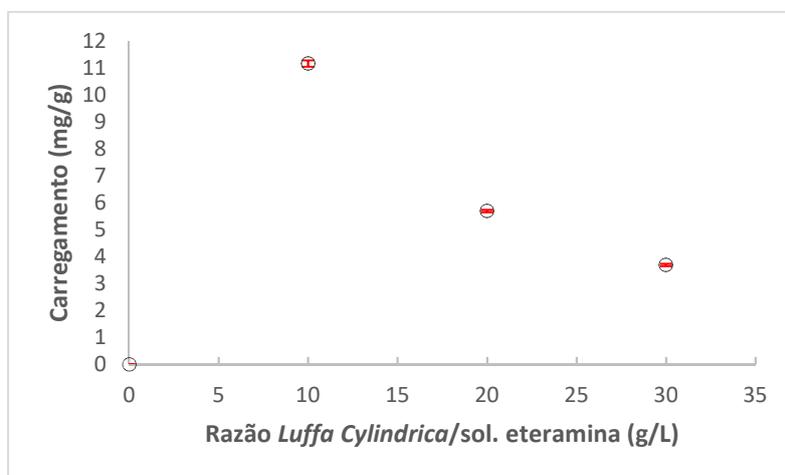


Figura 60- % Carregamento x Razão m/v de bucha vegetal em sol. de eteramina (26 °C, 200 ppm, 2h, pH 10)

De acordo com os resultados não houve uma diferenciação significativa na remoção de eteramina pela bucha vegetal com o aumento da quantidade de adsorvente de 0,2 g para 0,4 g e 0,6 g (87,9%, 89,65%, e 87,02% respectivamente em termos de TOC) o que é observado também pelo carregamento: um aumento na quantidade de adsorvente diminuiu em termos proporcionais o carregamento de eteramina pela bucha vegetal. Sendo assim, a quantidade de 0,2 g de eteramina foi escolhida como a ideal para os estudos de adsorção uma vez que após atingir o equilíbrio, o processo atingiu o percentual de remoção satisfatório.

4.6.3 Isotermas de adsorção e Termodinâmica

A Figura 61 apresenta os gráficos de carregamento q_e (mg/g) em função da concentração residual de amina no equilíbrio (C_e) para as 3 (três) temperaturas.

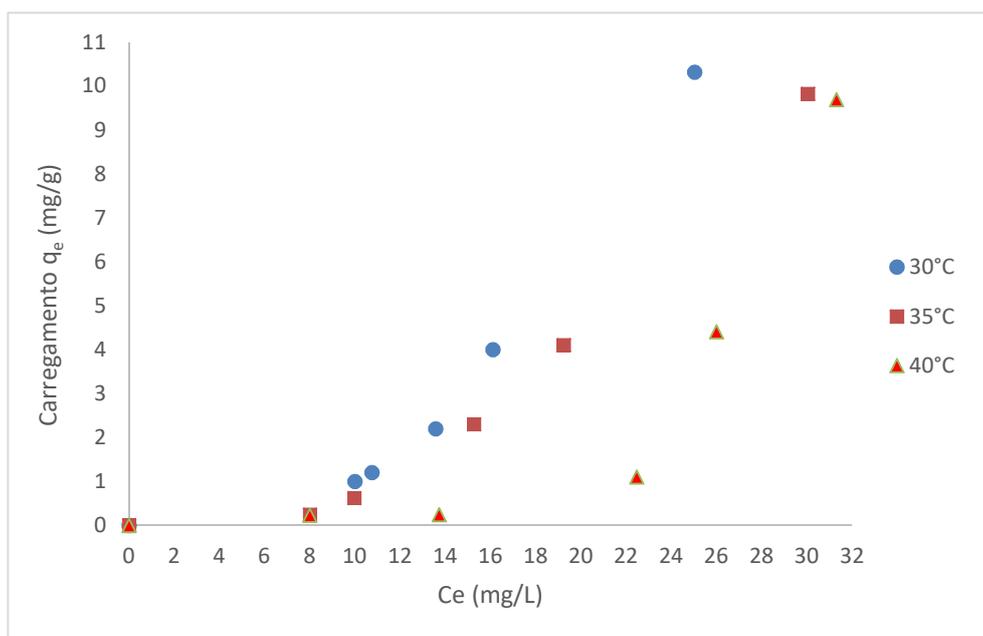


Figura 61- Isotermas de adsorção da eteramina na bucha vegetal (10g/L, 2h, pH 10, 15-25-50-100-200 ppm solução)

De acordo com as isotermas obtidas, o carregamento atingido no equilíbrio foi de 10,32 mg.g^{-1} , 9,82 mg.g^{-1} e 9,69 mg.g^{-1} para as respectivas temperaturas 30, 35 e 40 °C. Observa-se que há uma pequena diminuição de q_e com o aumento da temperatura na faixa de 7%. Como discutido no item 2.2.5, o aumento da temperatura eleva a energia vibracional podendo acarretar no rompimento das interações ocorridas. DEMIR et al.

(2008) avaliou a adsorção de corante têxtil pela bucha vegetal em várias temperaturas (20, 30, 40 e 50) °C e o mesmo efeito da temperatura foi observado.

A forma da isoterma obtida é similar à do tipo S apresentada na Figura 9 em que a curvatura inicial é voltada para cima indicando que as interações adsorventes- adsorvato são mais fracas que as interações adsorvato-adsorvato e solvente-adsorvente promovendo uma adsorção inicial baixa mas aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumentam.

Os resultados obtidos nas isotermas foram ajustados nos modelos de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. A Figura 62 apresenta as 4 (quatro) isotermas e seus respectivos ajustes. A Tabela XV apresenta os dados obtidos para cada modelo em cada temperatura.

A legenda dos modelamentos (a-d) apresentados na Figura 62 estão descritos abaixo:

- a)** Langmuir (Exp_{xx}= experimental e temperatura L_{xx}= Langmuir e temperatura)
- b)** Freundlich (Exp_{xx}= experimental e temperatura F_{xx}= Freudlich e temperatura)
- c)** Sips (Exp_{xx}= experimental e temperatura S_{xx}= Sips e temperatura)
- d)** Redlich-Peterson (Exp_{xx}= experimental e temperatura RP_{xx}= Relich- Peterson e temperatura)

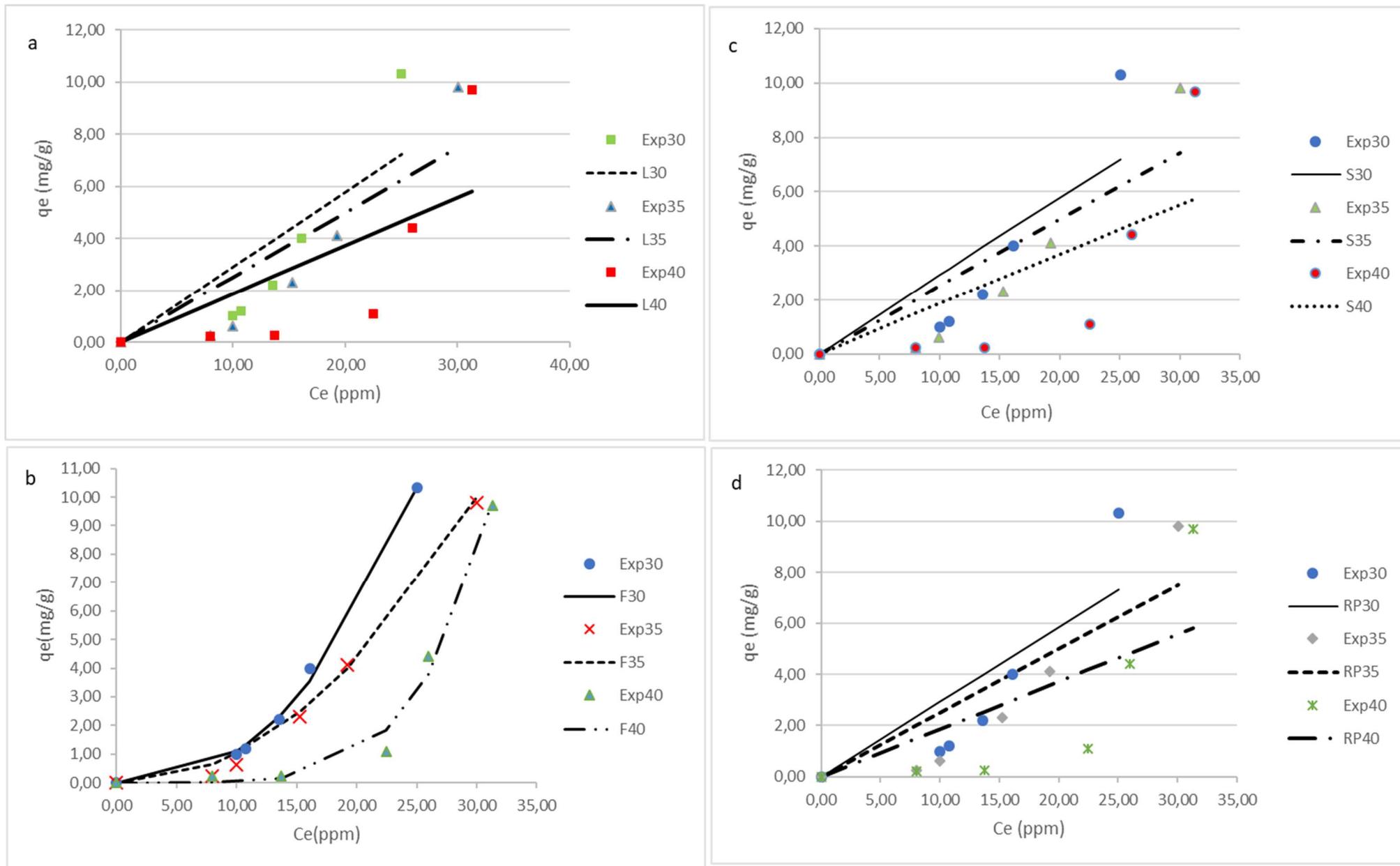


Figura 62- Isothermas de adsorção da eteramina na bucha vegetal e os modelamentos matemáticos

Tabela XV- Dados obtidos dos modelos matemáticos

Temperatura	Langmuir			Sips			
-	q_m	b_l	R^2	q_m	K_{LF}	n_f	R^2
30 °C	0,003	873,62	0,716	210,570	0,0014	1	0,708
35 °C	0,058	4,289	0,788	251,469	0,0010	1	0,782
40 °C	0,432	0,432	0,569	187,598	0,0010	1	0,565
Temperatura	Freudlich			Redlich-Peterson			
-	K_f	n	R^2	K	a	b	R^2
30 °C	0,004	0,410	0,996	0,642	1,199	1,00E-05	0,941
35 °C	0,009	0,485	0,994	0,564	1,257	1,00E-05	0,791
40 °C	2,55E-07	0,197	0,987	0,429	1,312	1,00E-05	0,572

A partir do coeficiente de correlação (R^2) obtido para cada modelo e em cada temperatura conclui-se que o modelo de Freundlich é o que melhor se ajusta ao processo de adsorção do sistema eteramina-bucha vegetal com valores de 0,996, 0,994 e 0,987 para as respectivas temperaturas 30, 35 e 40°C obtendo um carregamento no equilíbrio de 10,37; 10,01; 9,77 mg/g respectivamente. Dessa maneira, trata-se de uma adsorção em multicamadas como já previsto uma vez que a força motriz do sistema é principalmente a interação eletrostática entre o grupo catiônico da eteramina e os grupos carboxilatos da bucha vegetal.

Esse caráter não favorável da isoterma é retratado pelos parâmetros do modelo: o fator K, que representa a capacidade de adsorção, é baixo (da ordem de 10^{-3}) e o fator n, que representa a intensidade da adsorção é menor que 1.

O aumento da temperatura para 40 °C desfavoreceu o processo como pode ser observado pelos valores do coeficiente de correlação R^2 , o fator K e o fator n, condizente com processos exotérmicos, conforme apresentado na tabela XVI.

A Tabela XVI apresenta os dados termodinâmicos a partir das equações descritas no item 2.2.4.

Tabela XVI- Dados termodinâmicos sistema eteramina-bucha vegetal

ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol*K)	R^2
30°C	35°C	40°C			
-13,894	-13,731	-13,358	-30,079	-0,053	0,985

O valor negativo do ΔG em todas as temperaturas indica que há uma espontaneidade natural da eteramina em ser adsorvida pela *Luffa Cylindrica*. Quando houve um aumento da temperatura o valor da energia livre de Gibbs diminui em módulo o que indica que há uma diminuição da espontaneidade da adsorção com o aumento da temperatura (ALTINISIK et al., 2010 e XU et al., 2016), como já foi previsto na análise dos parâmetros de Freundlich. Além disso, como o valor de ΔG encontrado é < -20 KJ/mol, a adsorção da eteramina em bucha vegetal é considerada um processo físico e, como já discutido, de caráter eletrostático.

Sob ponto de vista entálpico, o sistema é exotérmico ($\Delta H < 0$) da ordem de -30,079 KJ/mol. Esse dado corrobora com a afirmativa acima de que o sistema é favorecido com a diminuição da temperatura.

O valor negativo de entropia ($\Delta S = -0,053$ KJ/mol*K) indica um aumento no grau de organização do sistema, associado à acomodação das partículas de eteramina em camadas mais ordenadas na superfície da bucha vegetal.

5 CONCLUSÕES

O presente trabalho abrangeu o estudo de caracterização do adsorvente avaliado: *Luffa Cylindrica* bem como o estudo completo de seu uso como adsorvente na forma funcionalizada com ácido cítrico na adsorção de uma solução aquosa de eteramina.

Pelos estudos de caracterização concluiu-se que a bucha vegetal é uma fibra hidrofílica- demonstrado através do ensaio de hidrofobicidade e do espectro de infravermelho em que há predominância de grupos hidroxila -OH presentes na celulose; componente majoritário da bucha vegetal.

A área superficial específica da *Luffa Cylindrica* in natura é de 22, 47 m²/g, área essa pequena se comparada a de carvões ativados- adsorvente industrial mais utilizado atualmente, porém, com área superficial específica com valor acima ao de adsorventes estudados na literatura como a serragem, vermiculita e casca de frutas.

O estudo de carga de superfície provou que a *Luffa Cylindrica* apresenta potencial zeta negativo em toda a faixa de pH avaliada (4-10) atribuída essa característica `a presença de grupos carboxílicos.

Mediante a necessidade de um tratamento químico para o aumento do potencial de adsorção da eteramina pela bucha vegetal, o processo de funcionalização com o ácido cítrico mostrou ser eficaz. A introdução de grupos carboxílicos na superfície da fibra reforçou a sua carga superficial negativa e favoreceu assim o aumento de, aproximadamente, 60% da adsorção da eteramina se comparado ao uso da bucha vegetal *in natura*.

A avaliação das variáveis para a adsorção concluiu que o pH 10 e a concentração de 20g/L de bucha funcionalizada em solução garantem o melhor carregamento (mg/g) e a maior remoção da eteramina contida em solução. A dependência do pH comprovou que a adsorção da eteramina é dependente tanto do grau de dissociação da eteramina como da carga superficial da *Luffa Cylindrica*.

A adsorção apresentou uma cinética rápida; em 60 (sessenta) minutos o equilíbrio é atingido. O modelo cinético de pseudo 2ª ordem apresentou o melhor ajuste ($R^2=0,999$). O estudo de adsorção realizado utilizando as variáveis otimizadas, apresentou a remoção de aproximadamente 85%. A análise das isotermas mostraram o carregamento no equilíbrio de 10,32 mg/g, 9,82 mg/g e 9,69mg/g para as respectivas temperaturas 30, 35 e 40 °C quando alcançado o equilíbrio. Dentre os modelos de empíricos de isotermas avaliados, o melhor ajuste foi obtido pelo modelo de Freudlich caracterizando uma adsorção de caráter eletrostático entre os grupos carboxílicos da bucha vegetal e a eteramina catiônica. A forma da isoterma se assemelha a do tipo “S”, indicando uma adsorção inicial desfavorável, mas aumentando à medida que o número de moléculas adsorvidas aumenta, em camadas

Termodinamicamente, o valor negativo do ΔG evidencia uma espontaneidade do processo e, na temperatura de 30°C, a adsorção é mais favorecida ($\Delta G=-13,894$ KJ/mol), como comprovado pelo valor de $\Delta H= -30,079$ KJ/mol.

Dessa maneira, verificou-se um potencial de utilização da bucha vegetal-*Luffa Cylindrica* funcionalizada com ácido cítrico na remoção de eteraminas tanto para o tratamento de efluentes visando o reuso de água quanto na remediação de desastres. E o uso deste material representa uma busca por um processo sustentável que também poderá impactar a sociedade no sentido socioeconômico.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos utilizando a *Luffa Cylindrica* como adsorvente propõem-se:

- Otimizar o tratamento com ácido cítrico, para a modificação da bucha vegetal em sua estrutura entrelaçada natural, após a lavagem com hidróxido de sódio;
- O estudo da adsorção em colunas de adsorção com a bucha vegetal em granulometrias maiores;
- Estudo do processo de dessorção, com o objetivo de verificar a estabilidade das ligações eletrostáticas formadas visando um possível reaproveitamento da bucha vegetal e também do retorno da eteramina para o processo.
- A avaliação de efluentes de flotação reais uma vez que o efluente contém outros compostos e, muitos deles catiônicos;
- Estudo calorimétrico da bucha vegetal com o objetivo de avaliar possíveis destinos após seu uso com foco nas caldeiras industriais;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A.W; GAST. A.P. Physical chemistry of surface. John Wiley e Son. 6ª Ed. 190p.1977.
- ADEBAJO, M.O; FROST, R.L; KLOPROGGE, J.T; CARMODY. O; KOKOT.S. Porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties. Journal of Porous Materials. p.159-170, 2003.
- AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA-ANA. Outorga e fiscalização. Disponível em < www.2.ana.gov.br >. Acessado em 17 de novembro de 2016.
- ALMEIDA, R.G. Aspectos legais para a água de reuso. Vértices. p.31-43, 2011.
- ALTINISIK, S; GUR, E; SEKI, Y. A natural sorbent, *Luffa cylindrica* for the removal of a model basic dye. Journal of Hazardous Materials. p.658-664, 2010.
- ALTUNDOGAN, H.S., ARSLAN, N, E., TUMEN, F. Copper removal from aqueous solution by sugar beet pulp treated by NaOH and citric acid. Journal of Hazardous Materials. p. 432-439, 2007.
- ALTUNDOGAN, H.S., TOPDEMIR, A., ÇAKMAK, M., BAHAR, N. Hardness removal from waters by using citric acid modified pine cone. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. p. 219-225, 2016.
- ANDRADE, M.C; DUARTE, A.C.P; FRANÇA, S.C.A; MONTE, M.B.M; SAMPAIO, J.A. Adsorção de aminas em minerais industriais para recuperação de efluentes. XIX ENTME. Encontro Nacional de Tratamento de Minério e Mineração. Recife. 2002.
- ANNUNCIADO, T.R. Estudo da *Chrosia speciosa* e outras fibras vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2005.
- ARAÚJO, D.M; YOSHIDA; M.I; CARVALHO, C.F; STAPELFELDT, F. Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore. International Biodeterioration & Biodegradation. p. 151-155,2010.
- ASADI, F.; SHARIATMADRI, H.; MIRGHAFARI, N. Modification of rice hull and sawdust sorptive characteristics for remove heavy metals from synthetic solutions and waste water. Journal of Hazardous Materials. p.451-458, 2008.
- ATKINS, P; PAULA, J. Físico Química. LTC, 8ª ed. V.2., Rio de Janeiro, 2008.
- BABEL, S; KURIAWAN, T.A. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: A Review. Journal of Hazardous Materials. p.219-243, 2003.
- BALDIN. C, M. Avaliação do Potencial de sorção do petróleo por *Dillenia Indica* L. (Flor de abril). Dissertação de Mestrado. Universidade do Vale do Itajaí. 2013.

BARA, P.P. Aplicação de materiais sorventes alternativos para a limpeza de águas contaminadas por óleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná. 2011.

BASSO, M. C., E; CERRELLA G., CUKIERMAN, A.L. Lignocellulosic Materials as Potential Biosorbents of Trace Toxic Metals from Wastewater. *Industry Chemical Engineering*. p. 3580-3585, 2002.

BATISTELI, G.M.B; PERES, A.E.C. Residual amine in iron ore flotation. *Minerals Engineering*. p.873-876, 2008.

BONI, H.T. Aplicação de biomassa na redução do teor de óleos e graxas presentes em efluentes aquosos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina. 2012.

BORBA, L.L.S; OLEIVEIRA, M.F.D; MELO, M.A.F; MELO, D.M.A; PERGHER, S.B.C. Preparação de adsorventes à base de materiais naturais hidrofílicos com cera de carnaúba. *Perspectiva*. p. 37-46, 2013.

BORGES, T.S. Utilização da fibra de bananeira como adsorvente em derramamento de petróleo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Bahia. 2015.

BOYNARD, C.A.; MONTEIRO, MONTEIRO, S.N.; D'ALMEIDA, J.R.M. Aspects of alkali treatment of sponge gourd (*Luffa Cylindrica*) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites. *Journal of Applied Polymer Science*. p. 1927-1932, 2003.

BRANDÃO, P.C.; Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para a remoção de contaminantes, derivados do petróleo, de efluentes. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Uberlândia.2006.

CARAVETTI, A.E.S. Princípios de reuso de água na indústria. Conselho Regional de Química. 2009.

CARVALHO, M.Z. Aproveitamento do resíduo sólido da mamona proveniente da cadeia produtiva do biodiesel com adsorvente alternativo. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras.2013.

CHOCKALINGAM, E; SUBRAMANIAN, S; NARARAJAN, K.A. Studies of biodegradation of organic flotation collectors using *Bacillus polymyxa*. *Hydrometallurgy*. p. 249-256, 2003.

CHUAH, T.G; JUMASIAH A; AZNI I; KATAYON, S; THOMAS CHOONG S.Y. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overview. *Desalination*. p. 305-316, 2005.

COONEY, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, 1999. Vol 1. 1ª Ed.

CURBELO, F.D.S. Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2002.

DABROWSKI, A. Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection. Vol 1. Elsevier.1999.

DESCHAMPS, G; CARUEL, H; BORREDON, M.E; BONNIN, C; VIGNOLES, C. Oil removal from water by selective sorption on hydrophobic cotton fibbers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fibre-based sorbents. Environmental Science Technology. p. 1013-1015; 2003.

D'ALMEIDA, A.L.F.S.; CALADO, V.; BARRETO, D.W.; D'ALMEIDA, J.R.M. Acetilação da Fibra de Bucha (*Luffa cylindrica*). Polímeros: Ciência e Tecnologia. p. 59-62, 2005.

DEMIR, H; BALKOSE, T.D.; ULKU, S. Dye adsorption behaviour of luffa cylindrica fibers. Journal of Hazardous Materials. p. 451-458, 2008.

DOMINGUES, A.F; BOSON, P.H.G; ALIPAZ, S. A gestão de recursos hídricos e a mineração. Agência Nacional de águas (ANA). 2006.

DEO, N; NATARAJAN, K.A. Biological removal of some flotation collector reagents from aqueous solution and mineral surfaces. Minerals Engineering. p. 717-738, 1998.

DROGUETT, S. Elementos de Catalisis Heterogenea. Serie de Química. Secretaria General de la Organización de los Estados Americanos, Monografía N° 26, 1983.

EMATER- Empresa de assistência técnica e extensão rural do Estado de Minas Gerais. Disponível em

<http://www.emater.mg.gov.br/doc%5Csite%5Cserevicoseprodutos%5Clivraria%5COleicultura%5CA%20cultura%20da%20Bucha.pdf>. Acessado em 12 de novembro de 2016.

EPA- *United States Environmental Protection Agency*. Disponível em <<https://www.epa.gov/laws-regulations>>. Acessado em 6 de Fevereiro de 2018.

ERDEM, M; Ozverdi, A. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto pyrite and synthetic iron sulphide. Separation, Purification, Technology. p. 240-256, 2006.

ESTEVES, C.F. Utilização, reuso e gerenciamento da água nas usinas de beneficiamento de minério de ferro. Monografia de especialização. Universidade Federal de Minas Gerais.2013.

FEBRIANTO, J; KOSASIH, A.N; SUNARSO, J; JU, Y-H; INDRAWATI, N; ISMADJI, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous materials*. p. 616-645, 2009.

FERNANDES, P. A. Efeito do tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais.2017.

FENGEL, D.; WEGENER, G. *Wood: Chemistry, ultra-structure, reactions*. Walter de Gruyter, 2Ed., USA, p. 66-100, 1989.

FERREIRA, T.R. Sorção de petróleo por fibras vegetais. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.2009.

FROEHNER, S; MARTINS, R.F; FURUKAWA, W; ERRERA, M, R. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay. *Water Air Soil Pollut*. p. 107-113, 2009.

FUERSTENAU, M.C; MILLER, J.D; KUHN, M.C. *Chemistry of flotation*. New York: Kingsport Press, 1985.

BARACHO, R.V. Funcionalização da sílica α e γ - ciclodextrinas e sua aplicação na área ambiental. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. 2013.

GHALI, L; ALOUI M; ZIDI, M; BENDALY, H; M' SAHLI, S; SAKLI, F. Effect of chemical modification of *Luffa Cylindrica* fibers on the mechanical and hygrothermal behaviours of polyester/*Luffa* composites. *BioResources*. p. 3836-3849, 2011.

GLOBO RURAL. Disponível em:
<<http://revistagloborural.globo.com/GloboRural/0,6993,EEC1051338-2584-1,00.html>>.
>. Acessado em 12 de novembro de 2016.

GONG, R; JIN, Y; CHEN, F; CHEN, J; LIU, Z. Enhanced malachite green removal from aqueous solution by citric acid modified rice straw. *Journal of Hazardous Materials*. p.865-870, 2006.

GONG, R; GUAN, R; ZHAO, J; LIU, X; NI, S. Citric acid functionalizing wheat straw as sorbent for copper removal from aqueous solution. *Journal of Health Science*. p. 174-178, 2008.

GREG, S.J; SING, K.S.W. *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press. 2ª Edição. 1982. P.301.

GUELFY, L. R.; SCHEER, A. P. *Estudo de Adsorção Para Purificação e Separação de Misturas na Indústria Petrolífera*. Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2007.

GUIMARÃES, J. L; FROLLINI, E.; SILVA, C.G.; WYPYCH.F.; SATYANARAYANA.K.G. Characterization of banana, sugarcane bagasse and sponge gourd fibers of Brazil. *Industrial Crops and Products*. P. 407-415, 2009.

HAUSSARD, M; GABALLAH, I; DONATO, PH; BARRES, O. Separation of hydrocarbons and lipid from water using treated bark. *Water research*. p. 362-374, 2003.

HESPANHOL, I. Potencial de reuso de água no Brasil. *Agricultura, indústria, municípios e recarga de aquíferos*. *Revista Brasileira de Recursos Hídricos*. p. 75-95, 2002.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. *Água e Mineração: fatos e verdades*. Disponível em <http://www.ibram.org.br/150/15001002.asp?ttCD_CHAVE=241456>. Acessado em 17 de novembro de 2016.

INAGAKI, M; KAWAHARA, A; NISHI, Y. Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts. *Carbon*. p. 1487-1492, 2002.

INGLEZAKIS, V.J., POULOPOULOS, G.S. *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications*. Elsevier. 2006, 602 p.

JAVORNIK, G. *Aplicação de nanofluidos na recuperação avançada de petróleo*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina.2013.

JIMENEZ, B; ASANO.T. *WATER REUSE- An internacional survey of current practice, issues and needs*. Iwa Publishing. Londres.2008.

KHAN, E; VIROJNAGUD.W; RATPUKDI, T. Use of biomass sorbents for oil removal gas station runoff. *Chemosphere*. p. 681-689, 2004.

KUK-KIM, J. System analysis of total water systems for water minimization. *Chemical Engineering Journal*. p. 304-317, 2012.

LEAL, P.V.B. *Estudo da adsorção da eteramina em adsorventes naturais e sintéticos*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras. 2010.

LEJA, J. *Surface chemistry of froth flotation*. Plenum. New York, 1982.

LI, L; HAO, G; YUAN, Z; LIU, J. Molecular Dynamics simulation siderite -hematite - quartz flotation with sodium oleate. *Applied surface Science*. p. 557-563, 2017.

LIMA, R.M.L; COSTA, K, K.J.B; OLIVEIRA, E.D.C; OLIVEIRA, E.K.G; SANTOS, T.C; SILVA, V.L.M.M. Utilização do mandacaru (cereus jamacaru) como biomassa adsorvente de gasolina presente em corpos d'água. *X Encontro Brasileiro de adsorção*. Guarujá. 2014.

LIU, W; MORAN, C.J; VINK, S. Quantitative risk- based approach for improving water quality management in mining. *Environmental Science & Technology*. p. 7459-7464, 2011.

LUCAS, G.H. Hidrofobização, caracterização e aplicação da vermiculita para remoção de óleo insolúvel em água. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.2013.

MAGRIOTIS, Z. M; LEAL, P.V.B; SALES, P.F; PAPINI, R.M; VIANA, P.R.M. Adsorption of etheramine on kaolinite: A cheap alternative for treatment of mining effluents. *Journal of Hazardous Materials*. p. 465-471, 2010.

MAGRIOTIS, Z.M; LEAL, P.V.B; SALES, P.F; PAPINI, R.M; VIANA, P.R.M; ARROYO, P.A. A comparative study for the removal of mining wastewater by kaolinite, active carbon and beta zeolite. *Applied Clay Science*. p. 55-62, 2014.

MAZALI, I.O; ALVES, O. Morphosynthesis high fidelity inorganic replica of the fibrous network of loofa sponge. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*. p. 25-31, 2005.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part1): overview of biomass Bioresource Technology. p. 37-46, 2002.

McCABE, W.L; SMITH, J.C; HARRIOT, P. Unit operation of chemical engineering. McGraw Hill Internacional, 6^a ed. 1168p. 2004.

MEDRADO, L.C.L. Adsorção de íons cromo (VI) proveniente de efluentes de curtumes em bucha vegetal (*Luffa Cylindrica*) modificada com ácido cítrico. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Goiás. 2011.

MHONDE, N, P. Investigating collector and depressant performance in flotation of select iron ores. Dissertação de Mestrado. Univesity of Cape Town, 2016.

MIERZWA, J.C., HESPANHOL, I., Água na indústria - Uso racional e reuso. São Paulo, Oficina de Textos, 2005.

MOREIRA, F.W.S.S; OLIVEIRA, A, G; CAVALCANTE, R.M; NASCIMENTO R.F; ROSA, M.F. Uso da casca de coco verde como adsorvente na remoção de metais tóxico. *Química Nova*. p. 1153-1157, 2007.

MOUSAVI, H.Z.; HOSSEYNIFAR, A.; JAHED.V.; DEHGHANI, S.A.M. Removal of head from aqueous solution using waste tire ruber ash as an adsorbent. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. p. 79-87, 2010.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. S. O uso de aminas graxas e seus derivados na flotação de minérios brasileiros. In: Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia, 21., 2005, Natal. p. 63-75, 2005.

NÓBREGA, G.A.S. Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2001.

NOTÍCIAS DE MINERAÇÃO, 2017. Disponível em <<http://noticiasmineracao.mining.com/2017/03/22/gestao-responsavel-da-agua-e-compromisso-para-a-anglo-american/>> Acessado em 15 de setembro de 2017.

OBOH, I.O; ALWYOR E.O. Luffa Cylindrica-na emergenging cash crop. African Journal of Aricultural research. p. 684-688, 2009.

OLIVEIRA, A.P.A; LUZ.A.B. Recursos hídricos e tratamento de águas na mineração. Cetem, Rio de Janeiro.2001.

OLIVEIRA, E.A. Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa Cylindrica na descontaminação de efluentes contendo íons metálicos e corantes têxteis. Tese de Doutorado. Universidade Estadual do Maringá.2007.

PAPINI, R.M; BRANDÃO, P.R.G; PERES, A.E.C. Cationic flotation of iron ores: amine characterization and performance. Minerals & Metallurgical Processing . p. 5-9, 2001.

PERES, A.E.C; AGARWAL, N; BEDA, D; BARTALINI, N. Environmental impact of an etheramine utilized as flotation collector. In: 7th International Mine Water Association Congress, 2000, Ustron. Mine Water and the Environment. Katowice: The International Mine Water Association. p. 464-471, 2000.

PINTO, T.F. Adsorção de corante têxtil por serragem de madeira modificada com anidrido succínico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Maranhão. 2010.

PITSARI, S; TSOUFAKIS, E; LOIZIDOU, M. Enhanced lead adsorption by unbleached newspaper pulp modified with acid citric. Chemical Engineering Journal. p. 18-30, 2013.

POSTE, A.E; GRUNG, M; WRIGHT, R.F. Amines and amine-related compounds in surface waters: a review of source, concentrations and aquatic toxicity. Science of the Total Environment. p. 274-279, 2014.

PORTAL DA ENGENHARIA QUÍMICA. Disponível em <<Http://labvirtual.eq.uc.pt/>>. Acessado em 22 de setembro de 2016.

RABOCKAI, T. Físico-química de superfícies. OEA Washington. 1979. P.128.

RAMOS-GONZÁLEZ, R; GARCÍA-CERDA, L.A; QUEVEDO-LÓPEZ, M.A. Study of the surface modification with oleic acid of nanosized HfO₂ synthesized by the polymerized complex derived sol-gel method. *Applied surface science*. p. 6034-6039, 2012.

REIS, O.B. Estudo preliminar sobre reciclagem das aminas utilizadas em flotação de minério de ferro. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto.2004.

RIBEIRO, T.H; RUBIO, J. SMITH.R.W. A dried hydrophobic aquaphyte as na oil filter for oil/water emulsions. *Spill Science and Technology*. p. 483-489, 2003.

RIBEIRO, T.H; RUBIO, J. SMITH.R.W. Sorption of oils by nonliving biomass of a *Salvinia* sp. *Environmental Science Technology*. p. 5201-5205.

RODRIGUES, C. S. Efeito da adição de cinza de casca de arroz no comportamento de compósitos cimentícios reforçados por polpa de bambu. Tese Doutorado– Centro Técnico da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.2004.

RODRIGUES, R, F; TREVENZOLI, R, L., SANTOS, L, R, G., LEAO, V, S., BOTARO, V, R. Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. *Revista Engenharia Sanitária Ambiental*. p. 21-26, 2006.

RUBÍN, E; RODRÍGUEZ, P; HERRERO, R; VICENTE, M.E.S. Adsorption of methylene blue on chemically modified algal biomass: Equilibrium, dynamic and surface data. *Journal of Chemical & Engineering*. p.5707-5714, 2010.

RUBIO, J; TESSELE, F. Processos para o tratamento de efluentes na mineração. *Tratamento de minérios*. Capítulo 16. 3ª ed. Cetem. Rio de Janeiro. 2004

RUTHVEN, D.M.; Adsorption –Theory &Practice – 1984- Fortaleza-CE.

SABAJ, M.S; CHIA, C.H; ZAKARIA, S; JANI, S.M; AYOB, M.K; CHEE, K.L; KHIEW, P.S; CHIU, W.S. Citric acid modified kenaf core fibres for removal of methylene blue from aqueous solution. *Bioresource Technology*. p. 7237-7243, 2011.

SALES, P.F; MAGRIOTIS, Z.M; ROSSI, M.A.L.S; TARTUCI, L.G; PAPINI, R.M; VIANA, P.R.M. Study of chemical and thermal treatment of kaolinite and its influence on the removal of contaminants from mining effluents. *Journal of Environmental Management*. p. 480-488, 2013.

SALLEH, M.A.M; MAHMOUD, D.K; KARIM, W.A.W.A; IDRIS, A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*. p. 1-13, 2011.

SAMPAIO, J.A; LUZ, A.B; ANDRADE, M.C; FRANÇA, S.C.A. Água no processamento mineral. Cetem, Rio de Janeiro. 2010.

SANTOS, E.G.S.; ALSINA, O.L.S. Desempenho de biomassa na adsorção de hidrocarbonetos leves em efluentes aquoso. Química Nova. p. 327-331, 2007.

SATYANARAYANA, K. G; GUIMARAES, J. L; WYPYCH, F. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil. Part 1: source, production, morphologic, properties and applications composites. Composites. p. 1694-1709, 2007.

SCHEER, A.P. Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas.2002.

SECRETARIA DE ESTADO DE DESENVOLVIMENTO REGIONAL, POLÍTICA URBANA E GESTÃO METROPOLITANA. Avaliação dos efeitos e desdobramentos do rompimento da Barragem de Fundão em Mariana-MG. Belo Horizonte, 2016. 287 p.

SHIBATA, J; FUERSTENAU, D.W. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. International Journal of Mineral Processing. p. 25-32, 2003.

SILVA JR, U.G; MELO, M.A.F; SILVA, A.F; FARIAS, R.F. Adsorption of crude oil on anhydrous and hydrophobized vermiculite. Journal of Colloid and Interface Science. p. 302-304, 2003.

SILVA, F.M.F. Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulometria. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Ouro Preto. 2009.

SIPS, R. On the structure of a catalyst surface. Journal of Chemistry Physics. Melville. p. 490-496, 1948.

SILVERSTEIN, R.M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Editora Guanabara, 3ª edição. 1987.

SIQUEIRA, G; BRAS, J; DUFRENSE, A. Luffa Cylindrica as a lignocellulosic source of fiber, microfibrillated cellulose na cellulose nanocrystals. Biosources. p. 727-740, 2010.

SMITH, J.M; VAN NESS, H.C; ABBOTT, M.M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia química. LTC. Rio de Janeiro, 2006.

SONTHEIMER, H; CRITTENDEN, J.C; SUMMERS, R.S. Activated carbono for water treatment. DVGW Forschungsstelle Engler-Bunte- Institut Universitat. Kalsruhe, 1988, 722 p.

SOUZA, B.M; SOUZA, B.S; GUIMARÃES, T.S; RIBEIRO, T.F.S; CERQUIERA, A.C; SANT'ANNA JR, G.L; DEZOTTI, M. Removal of recalcitrant organic matter content in wastewater by means of AOPs aiming industrial water reuse. *Environmental Science and Pollution Research*. p. 22947–22956, 2016.

SUN.G; SHI.W. Sunflower stalks as adsorbents for the removal of metals ions from wastewater. *Industrial Engineering Chemical*. p. 1324-1328, 1998.

SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier. 1990.

SWAMINATHAN, K; AYYAPPAN, R; CARMALIN, S.A; SANDHYA, S. Removal of Pb (II) from aqueous solution using carbon derived from agricultural wastes. *Process Biochemistry*. p. 1293-1299, 2005.

TANOBE, V.O.A.; SYDENSTRICKER, T.H.D.; MURANO, M.; AMICO, S.C. A comprehensive characterization of chemically treated brazilian sponge gourds (*Luffa cylindrica*). *Polymer Testing*. p. 474-482, 2005

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A.; OLIVIER, J.P.; REINOSO, F.R.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. p. 1051-1069, 2015.

VALE. Disponível em
<<http://www.vale.com/brasil/PT/aboutvale/news/Paginas/dia-mundial-agua-2015.aspx>>. Acessado em 15 de setembro de 2017.

VIANA, P.R.M. Flotação de Espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. 2006.

VIEIRA, S.S; MAGRIOTIS, Z.M; SANTOS, N.A.V; CARDOSO, M.G; SACZK, A.A. Macauba Palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low-cost substrate for the adsorption of dyes. *Chemical Engineering Journal*. p. 152-161, 2012.

VON SPERLING, M. *Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgoto; Princípios do Tratamento Biológico de Águas Residuárias*. 3a Ed. Belo Horizonte: UFMG, 1996. 452p.

XU, Y; LIU, S; TAN, X; ZENG, G; ZENG, W; DING, Y; CAO, W; ZHENG, B. *Environmental Science Pollution Research*. p. 23.606-23.618, 2016.

WABAIDUR, S.M; KHAN, M.A; SIDDIQUI, M.R; ALOTHMAN, Z.A; VASUDEVAN, S; AL-GAMDI, M.S; AL-SOHAMI, I.H. Dodecyl sulfate chain anchored bio-char to sequester triaryl methane dyes: equilibrium, kinetics, and adsorption mechanism. *Desalination and water treatment*. p. 357-370, 2017.

WANG, S. e ZHU, Z. H. Effects of acidic treatment of activated carbon on dye adsorption". *Dyes and Pigments*. p. 1-9, 2006.

ZHANG, Y., GHYSELBRECHT, K., MEESCHAERT, B., PINOY, L., VAN DER BRUGGEN, B. Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation. *Journal of Membrane Science*. p. 101-110, 2010.



**FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C**

Página 1

Código do Produto: 000000272168
Versão: 1 - / BR

Data da Revisão: 29.09.2006
Data da Impressão: 07.09.2009

1. Identificação do produto e da empresa

Nome comercial: FLOTIGAM EDA 3C n° Material 220010

Código Interno de Produto : 000000272168

Identificação da sociedade/empresa
CLARIANT S/A
Av.d.Nacoes Unidas, 18001-Sto.Amaro
04795-900 Sao Paulo - SP
Número de telefone : +55 11 5683 7233

Informação da substância/preparação
Division Functional Chemicals

Telefone de emergência: +55 11 47 47 47 41

2. Composição e Informações sobre os Ingredientes

Caracterização química:
Alquileteramina parcialmente neutralizada com ácido acético
Derivado de amina graxo

3. Identificação dos Perigos

Corrosivo
Provoca queimaduras.
Evitar o contato com a pele e os olhos.
Muito tóxico para os organismos aquáticos.

4. Medidas de Primeiros Socorros

Recomendações em geral:
Remover todo o vestuário contaminado imediatamente.

Em caso de inalação:
Providenciar Ar fresco.

Em caso de contato com a pele:
Em caso de contato com a pele lavar imediatamente com água e sabão.
Em caso de irritação persistente da pele procurar um médico.

Em caso de contato com os olhos:
Em caso de contato com os olhos, lavar profundamente com muita água e consultar um médico.

**FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C**

Página 2

Código do Produto: 000000272168
Versão: 1 - / BR

Data da Revisão: 29.09.2006
Data da impressão: 07.08.2009

Em caso de ingestão:

Enxaguar a boca com água em abundância.
Consultar médico imediatamente e apresentar Ficha de Dados de Segurança.

Recomendações para o médico:

Tratamento:

Tratar sintomaticamente.

5. Medidas de combate a incêndio

Meios de extinção adequados:

Espuma
Produto seco de combate a incêndio
Dióxido de Carbono
Névoa de água
Areia

Perigos específicos da substância e seus produtos de combustão ou gases formados:

Em caso de incêndio, podem ser liberados:
Gases nitrosos (NOx)

Equipamentos de proteção especiais no combate a incêndio:

Utilizar aparelho de proteção respiratória independente da atmosfera.

Informações adicionais:

Resfriar recipientes em perigo com jato de água em spray.

6. Medidas de controle para derramamento ou vazamento

Medidas de prevenção referidas a pessoas:

Manter pessoas afastadas e permanecer no lado de onde sopra o vento.
Manter afastado de fontes de ignição.

Medidas de proteção ao meio ambiente:

Não permitir que atinja Águas Superficiais/Águas Subterrâneas/Canalização.

Procedimento de limpeza/recolhimento:

Recolher com material ligante de líquido (p. ex. areia).
Enxaguar o resto com muita Água.

Recomendações adicionais:

Líquido Corrosivo
Recolher todo o produto derramado

7. Manuseio e Armazenamento

**FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C**

Página 3

Código do Produto: 000000272168
Versão: 1 - / BR

Data da Revisão: 29.09.2006
Data da Impressão: 07.08.2009

Recomendações para utilização sem perigo:

Abrir e manusear recipiente com cuidado.

Recomendações para prevenir incêndio e explosão:

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

Informações adicionais para condições de armazenagem:

Manter recipiente hermeticamente fechado.
Proteger do calor e contra radiação solar direta.
A temperatura de estocagem não deve ultrapassar 30 °C.

8. Controle de exposição e proteção individual

Medidas de higiene do trabalho:

Não fumar, comer ou beber durante o trabalho.
Lavar as mãos antes de pausas e no final do trabalho

Proteção respiratória:

Em caso de ventilação insuficiente, colocar aparelho de proteção respiratória.
Máscara completa.
Filtro A (gás e vapores orgânicos) segundo norma DIN EN 141

Proteção das mãos:

Luvas de PVC

Proteção dos olhos:

Ocúlos de proteção com proteção lateral

Proteção do corpo:

roupa de proteção
avental de PVC
Botas de PVC - dependendo da operação, considerar o uso de Botas de PVC com biqueira de aço.

9. Propriedades físico-químicas

Estado físico:

líquido

Cor:

incolor até amarelado

Odor:

característico

Ponto de solidificação :

< -5 °C
Método: ASTM D 2386

Ponto de ebulição :

cerca 80 °C
Método: OCDE, Guideline 103

Ponto de Fulgor:

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

Temperatura de ignição:

> 200 °C
Método: ASTM E 659

**FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C**

Página 4

Código do Produto: 000000272168
Versão: 1 - / BRData da Revisão: 29.09.2006
Data da impressão: 07.08.2009

Limite inferior de explosividade:	não aplicável
Limite superior de explosividade:	não aplicável
Densidade:	cerca 0,903 g/cm ³ (20 °C) Método: OCDE, Guideline 109
Solubilidade em água:	insolúvel
valor pH:	não aplicável

10. Estabilidade e reatividade

Decomposição térmica: > 200 °C
Método: ASTM D 3417

Produtos perigosos de decomposição:

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

11. Informações toxicológicas

Toxicidade oral aguda: DL50 200 - 1.000 mg/kg (Ratazana)
Método: Resultado do teste de uma preparação semelhante.

Efeito de irritação dérmica: corrosivo (Coelho)
O teste foi efetuado com formulação semelhante.

Irritante aos olhos: corrosivo (Olho de Coelho)
Método: OECD 405
O teste foi efetuado com formulação semelhante.

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

Biodegradabilidade: 95 % (28 d)
fácil degradabilidade
Método: OECD 301 D

**FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C**

Página 5

Código do Produto: 000000272168
Versão: 1 - / BR

Data da Revisão: 29.09.2006
Data da impressão: 07.08.2009

Toxicidade em peixes:	CL50 3,58 mg/l (96 h, Brachydanio rerio) Método: OECD 203
Toxicidade em bactérias:	CE50 49,35 mg/l (3 h, Lodo biológico) Método: OECD 209
Demanda química de oxigênio (DQO):	> 2.000.000 mg/l

13. Considerações sobre tratamento e disposição

Produto:

Conduzir a uma Unidade de Incineração, observando as normas das autoridade locais.
Coletar resíduos em separado em recipientes adequados, identificados, que possam ser fechados.

Embalagens não limpas:

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.

14. Informações para transporte

MERCO

Nome Adequado para Embarque:	ALQUILAMINAS, N.E., corrosivas
Classe:	8
Grupo de embalagem:	II
nº ONU:	UN 2735
Risco Primário:	8
Número de perigo:	80
Observação:	Transporte permitido

IATA

Proper shipping name:	Amines, liquid, corrosive, n.o.s.
Class:	8
Packing group:	II
UNID number:	UN 2735
Primary risk:	8
Remarks	Shipment permitted

FISPQ - Ficha de Informação de Segurança de Produtos
Químicos em acordo com a NBR-14725
FLOTIGAM EDA 3C

Página 6

Código do Produto: 00000272168
Versão: 1 - / BR

Data da Revisão: 29.09.2006
Data da Impressão: 07.08.2009

IMDG

Proper shipping name:	Amines, liquid, corrosive, n.o.s.
Class:	8
Packing group:	II
UN no.	UN 2735
Primary risk:	8
Remarks	Shipment permitted
EmS :	F-A S-B

15. Regulamentações

Etiquetagem Brasileira de acordo com a Norma Regulamentadora nº 26 do Ministério do Trabalho

Número ONU: 2735

Frases de risco

Nocivo: possibilidade de efeitos irreversíveis por inalação.
Nocivo em contato com a pele.
Provoca queimaduras.
Conduzir a uma Unidade de Incineração, observando as normas das autoridade locais.

Frases de segurança

Conservar em recipiente bem fechado em lugar fresco e ventilado.
Após contato com a pele, lavar imediata e abundantemente com água e sabão.
Em caso de ingestão solicitar aconselhamento médico imediatamente e apresentar embalagem ou etiqueta.
Em caso de contato com os olhos, lavar imediata e abundantemente com água e consultar um especialista.
Em caso de inalação transportar para o Ar fresco e solicitar aconselhamento médico.
Se houver problema de respiração ajeitar oxigênio.

16. Outras Informações

Os dados são baseados em nosso estágio atual de conhecimento e destinam-se a descrever o produto em relação aos requisitos de segurança. As informações fornecidas não implicam em quaisquer garantias de especificações particulares ou gerais. É de responsabilidade do usuário garantir que o produto seja adequado para o uso e método de aplicação previsto. Não assumimos responsabilidade por qualquer dano causado pela má utilização desta informação. Para os demais casos, aplica-se nossa condição geral de vendas.