Ministério da Educação
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental

Hana Dalila Fernandes

RECICLAGEM DE ÉTER-AMINAS, UTILIZADAS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, ATRAVÉS DA ADSORÇÃO

OURO PRETO

2016

Hana Dalila Fernandes

RECICLAGEM DE ÉTER-AMINAS, UTILIZADAS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO, ATRAVÉS DA ADSORÇÃO.

Dissertação realizada sob a orientação do Professor Cornélio de Freitas Carvalho, apresentada ao programa de pós-graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Ouro Preto, como requisito obrigatório para obtenção de título de Mestre em Engenharia Ambiental - Área de concentração: Tecnologias ambientais

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho

OURO PRETO

2016

F363r Fernandes, Hana Dalila.
Reciclagem de Éter-Aminas, utilizadas na flotação de Minério de Ferro, através da Adsorção [manuscrito] / Hana Dalila Fernandes. - 2016.
90f.: il.: color; grafs; tabs.

Orientador: Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Pró-Reitoria de Pesquisa e Pós-Graduação. PROAMB. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.
Área de Concentração: Tecnologias ambientais.

1. Adsorção. 2. Resíduos - Éter-amina. 3. Residuos vegetais - Serragem. 4. Reaproveitamento (Sobras, refugos, etc.) - Bagaço de cana. I. Carvalho, Cornélio de Freitas. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Titulo.

CDU: 502:004

Catalogação: www.sisbin.ufop.br

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
Universidade Federal de Ouro Preto
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental – PROAMB

Reciclagem de éter-aminas, utilizados na flotação de minério de ferro, através da adsorção

Autora: Hana Dalila Fernandes

Dissertação defendida e aprovada, em 28 de setembro de 2016, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Dr. Cornélio de Freitas Carvalho - Orientador
Universidade Federal de Ouro Preto

Professor Dr. Wagner da Nova Mussel
Universidade Federal de Minas Gerais

Professor Dr. Leandro Vinícius Alves Gurgel
Universidade Federal de Ouro Preto

Dedico este trabalho a todos que estiveram comigo durante esta etapa. Principalmente, à minha família que sempre está ao meu lado, torcendo por mim. Dedico, especialmente, à minha mãe que, infelizmente, assiste a minha conquista ao lado Daquele que me deu forças para conseguir concluir essa fase, sem que ela estivesse comigo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, sobretudo, à Deus pela vida, pelas oportunidades e por me dar forças sempre. Ao meu pai, Cássio, pelo seu amor e suporte financeiro e por não medir esforços para que eu realize meus sonhos e me torne uma pessoa melhor. À minha mãe, Arlete (*in memoriam),* que sempre torceu por mim, acreditando que eu seria capaz, e mesmo em meio à tantas falhas e turbulências, nunca deixou de demonstrar seu amor.

Às minhas irmãs, Aline e Áquilla, por todo carinho, risadas e cumplicidade. E, principalmente, pela união e força quando, após a nossa perda, a realização deste trabalho se tornou tão difícil. E às minhas sobrinhas, Leticia, Larissa e Lívia, por serem tão fofas.

À minha tia Margareth pelo teto e bons vinhos. Por sempre me incentivar e me estimular a aprender cada vez mais. Por ser mãe nas horas em que a minha esteve ausente e por tantas outras coisas. À tia Gorete pelas palavras edificadoras. Aos meus avós pelo aconchego e incentivo. E a todos os meus familiares, por serem meu alicerce.

Aos meus amigos, em especial, ao seis ponto bola, as pandoretes, à Lorena, Jane, Helena, Thay e Lucas, pelos momentos de descontração e palavras de apoio que sempre me colocaram para frente. Luiza e Débora, por terem sido essenciais no último ano e por serem mais que amigas, obrigada pela irmandade. Saber que posso contar com vocês faz toda a diferença.

À República Saia Justa, especialmente a Fabi, por me acolher, me ouvir e pelos momentos de distração, com certeza esse caminho teria sido mais longo e árduo se vocês não estivessem presentes. Obrigada pela amizade, por me alegrarem e por serem minhas irmãs de alma. Certas coisas só encontro aí.

Agradeço aos colegas do laboratório 62 pela ajuda, pelas risadas e companhia diária. Obrigada à Luana, Caio e Sabrina por terem sido parte dessa jornada. E a todos os laboratórios e pessoas que tornaram possível o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao professor Cornélio, pelos ensinamentos, compreensão e paciência. Por esclarecer as minhas dúvidas e ter se disposto a me ajudar e me orientar.

Por fim, agradeço aos professores. À Universidade Federal de Ouro Preto e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade de realizar este curso. E a FAPEMIG pela bolsa concedida.

“Para todo fim, um recomeço. ”

(Antoine de Saint-Exupéry)

RESUMO

O Brasil assumiu o terceiro lugar na produção mundial de minério de ferro, e como etapa de concentração, as indústrias mineradoras têm utilizado o processo de flotação catiônica reversa. Nesta operação a utilização das éter-aminas, como coletores, se faz necessária para o aumento da eficiência do processo. O presente trabalho tem por objetivo verificar uma possível rota para reciclar este reagente, devido seu alto custo e sua disposição no meio ambiente. Estudou-se um método de separação físico-químico, utilizando TANFLOC como floculante. As águas de rejeito contêm, em sua maior parte, amina e sílica, e o objetivo deste método foi separar a sílica do rejeito, por floculação, permitindo assim reciclar a água e a éter-amina e reutilizá-las no sistema. Porém este método não foi eficaz, visto que a floculação não foi capaz de flocular somente a sílica e parte da éter-amina também foi floculada. Avaliou-se também o processo de adsorção, um método de separação seletiva em que um soluto se adere à interface de um sólido. Foi analisada a capacidade adsortiva de diversos materiais, como: casca de banana, quitosana, resíduo de minério de manganês, resíduo de alumina, serragem pinus, carvão ativado e bagaço de cana quimicamente modificado com ácido meldrum. Aprofundou-se os estudos de adsorção para a serragem Angelim e bagaço de cana de açúcar, ambos *in natura.* Os mesmos foram capazes de remover aproximadamente 95% e 90% de éter-amina, respectivamente, pelo processo de adsorção, utilizando uma massa de 1,5 gramas, e um tempo de equilíbrio estabelecido de 30 minutos. Além disso, verificou-se que a eficiência de remoção é maior em pH próximo a 10.Pelos estudos termodinâmicos foi possível concluir, para a serragem, que o processo é termodinamicamente favorável e exotérmico. Para o bagaço de cana não foi possível analisar o comportamento termodinâmico. Além disso, o processo de dessorção permitiu recuperar em torno de 80% de éter-amina, além da possibilidade de regeneração e reutilização dos materiais adsorventes, o que mostra a possibilidade de reciclar a éter-amina pelo mecanismo de adsorção.

Palavra chaves: Adsorção, éter-amina, minério de ferro, bagaço de cana de açúcar e serragem.

ABSTRACT

Brazil has taken the third position in world production of iron ore, and as a stage of concentration, industries have applied a process called reverse cationic flotation. In this operation, the usage of ether-amines as collectors is necessary to enhance the efficiency of the process. This study aims to find a feasible route for recycling this reagent, due to its high cost and difficult destination to the environment. A physical-chemical separation method has been studied using TANFLOC as flocculant. The wastewater contains, mainly, amine and silica, and the objective of this method was to separate the silica from the waste by flocculation, allowing recycle the water and ether-amine and their reuse in the system. However, this method not was effective, as the flocculation was not able to flocculate only the silica, but also part of ether-amine. Furthermore, the process of adsorption was evaluated, a method of selective separation in which the solute adheres to the interface of a solid. Therefore, this project studied the adsorptive capacity of several materials, such as: banana peel, chitosan, manganese ore residue, alumina residue, pinus sawdust, activated carbon and sugarcane bagasse chemically modified with meldrum acid. The studies of adsorption were deepened for Angelim's sawdust and sugar cane bagasse, both in natura, at which was possible to remove approximately 95 and 90% of ether-amines through the adsorption process, by using a mass of 1.5 g and a settling time of 30 minutes. It was verified that the removal efficiency is greater at a pH around 10. Thermodynamic studies were carried out and they were able to state, for sawdust, this process is thermodynamically favorable and exothermic. In the case of sugar cane bagasse, it was not possible to analyze its thermodynamic behavior. In addition, the use of desorption revealed the possibility of regaining around 80% of the ether-amines, this proved that is possible to recycle the ether-amines by the mechanism of adsorption.

Key-words: Adsorption, Ether-amine, Iron ore, sugar cane bagasse and sawdust

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Forma estrutural simples de uma amina. 6
Figura 2: Fórmulas estruturais de uma éter-amina. (a) Éter – diamina e (b) Éter- monoamina. 6
Figura 3: Percentual de desembolso por insumo da Samarco em 2006. 8
Figura 4: Componentes lignocelulósicos das plantas. (A) Celulose, (B) monômeros formadores da hemicelulose e (C) estrutura da lignina. 13
Figura 5: Isotermas de adsorção. 14
Figura 6: Filtro de PEBD utilizado neste estudo 30
Figura 7: Partículas de sílica em suspensão para água de alimentação do espessador..... 34
Figura 8: Variação da cor da fase orgânica após o processo de dessorção 39
Figura 9: Espectros de infravermelho para a serragem e bagaço de cana 41
Figura 10: Curva de pH versus porcentagem em massa de adsorvente na determinação do PCZ. (a) Serragem Angelim, (b) Bagaço de cana 42
Figura 11: Resultados de massa de adsorvente e porcentagem de remoção 43
Figura 12: Porcentagem de remoção da éter amina em função da granulometria..... 44
Figura 13: Influência do pH da solução de éter-amina em relação à porcentagem de remoção 45
Figura 14: Cinética de adsorção de éter-amina em Serragem Angelim (a) e Bagaço de cana (b) em função do tempo 46
Figura 15: Modelos cinéticos linearizados, (a) Pseudo Primeira Ordem. (b) Pseudo Segunda Ordem, para a serragem Angelim..... 47
Figura 16: Modelos cinéticos linearizados, (a) Pseudo Primeira Ordem. (b) Pseudo Segunda Ordem para o bagaço de cana..... 47
Figura 17: Isotermas não linearizadas para a serragem angelim, (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C e (d) 55°C 51
Figura 18: Isotermas não linearizadas para o bagaço de cana, (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C e (d) 55°C 52
Figura 19: Gráfico de Van't Hoff para a adsorção de (a) Bagaço de cana e (b) Serragem Angelim 54
Figura 20: Porcentagem de recuperação quando se varia o pH da adsorção..... 58

Figura 21: Curvas de calibração. (a) 75% éter-diamina/ 25% éter-monoamina. (b) e (c) Éter-monoamina 69
Figura 22: Curva de calibração para análise de sílica 69
Figura 23: Curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para a serragem Angelim..... 70
Figura 24: Curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para o bagaço de cana..... 71
Figura 25: Isotermas não linearizadas para a serragem angelim 73
Figura 26: Isotermas não linearizadas para o bagaço de cana 74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Análise Granulométrica do resíduo de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO 33
Tabela 2: Quantificação de monoamina 100 $mg.L^{-1}$ 35
Tabela 3: Quantificação de monoamina 40 $mg.L^{-1}$em uma solução de sílica 2000$mg.L^{-1}$ 34
Tabela 4: Medidas de turbidez – solução sintética 36
Tabela 5: Medidas de turbidez para a água de alimentação de rejeitos e da coluna de finos... 36
Tabela 6: Teste de separação de amina da sílica- Medida de turbidez e teor de éter-amina 37
Tabela 7: Melhores valores de remoção para cada material adsorvente utilizado 38
Tabela 8: Valores para área superficial e porosidade 42
Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos PPO e PSO, para a serragem Angelim 48
Tabela 10: Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos PPO e PSO para o bagaço de cana. 49
Tabela 11: Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma 53
Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para o bagaço de cana e serragem Angelim..... 55
Tabela 13: Eluentes e porcentagem de recuperação no processo de dessorção 57
Tabela 14: Cinética de dessorção 59
Tabela 15: Testes de regeneração dos materiais adsorventes 59
Tabela 16: Resultados para as análises de adsorção/dessorção do efluente real 61

Sumário

RESUMO iv
ABSTRACT v
LISTA DE FIGURAS vi
LISTA DE TABELAS viii
1 – INTRODUÇÃO 1
2 - OBJETIVOS: 3
2.1 Objetivo geral 3
2.2 Objetivos específicos 3
3 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: 3
3.1 Minério de ferro 3
3.2 Flotação 4
3.3 Amina 5
3.4 Problema Ambiental e Econômico 7
3.5 Adsorção 8
3.5.1 Adsorventes 9
3.5.1.1 Bagaço de cana de açúcar 10
3.5.1.2 Serragem de madeira 11
3.5.1.3 Composição lignocelulósica 12
3.5.2 Isoterma de adsorção 13
3.5.2.1 Isoterma de Langmuir 14
3.5.2.2 Isoterma de Freundlich 15
3.5.2.3 Isoterma de Temkin 16
3.5.3 Cinética de Adsorção 17
3.5.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem 17
..... 18
3.5.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem 18
3.5.3.3 Modelo de Elovich 19
3.5.4 Termodinâmica de adsorção 19
4 - MATERIAIS E MÉTODOS 20
4.1 Materiais 20
4.1.1 TANFLOC 20
4.1.2 Materiais Adsorventes 21
4.1.3 Adsorvato 22

4.2 Métodos 22
4.2.1 Estudos de separação físico-química 22
4.2.1.1 - Análise granulométrica do resíduo da flotação de minério de ferro 22
4.2.1.2 - Teste de sedimentação 22
4.2.1.3- Testes de separação de amina da sílica 23
a) Quantificação da sílica pelo método espectrofotométrico 23
b) Quantificação de éter-amina 23
4.2.2 Estudos de Adsorção 25
4.2.2.1 Determinação do Adsorvente 26
4.2.2.2 Caracterização dos Adsorventes 27
a) Espectroscopia na região do infravermelho (IR) 27
b) Área superficial especifica e porosidade (BET) 28
c) Ponto de carga zero – PCZ 28
4.2.3.3Massa e granulometria 28
4.2.3.4 Estudos do pH 29
4.2.3.5 Estudos cinéticos 29
4.2.3.6 Isotermas de Adsorção 30
4.2.4 – Ensaios de dessorção 31
4.2.5 – Estudos utilizando o efluente real de uma mineradora 32
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO 32
5.1 –Estudos de separação física 32
5.1.1 – Análise granulométrica do resíduo da flotação de minério de ferro 32
5.1.2– Testes de sedimentação 33
5.1.3 – Testes de separação de amina da sílica 34
5.2Estudos de adsorção 38
5.2.1 – Determinação do melhor adsorvente 38
5.2.2 Caracterização dos materiais adsorventes 40
a) Espectroscopia na região do infravermelho 40
b) Área superficial e porosidade (BET) 41
c) Ponto de carga zero - PCZ 42
5.2.3 Massa e granulometria 43
5.2.4 Influência do pH 44
5.2.5 Cinética de adsorção 45
5.2.6 Isotermas de Adsorção e parâmetros termodinâmicos 50
5.3 Ensaios de dessorção 56
5.5 Ensaios com efluente real 60

6- CONCLUSÃO 62
7- SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS 63
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64
9 – APÊNDICE 1: Curvas de calibração utilizadas para quantificação da éter-amina e sílica 69
10 – APENDICE 2: Modelos cinéticos linearizados para várias concentrações 70
11 – APÊNDICE 3: Modelos linearizados para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin 73

1 – INTRODUÇÃO

É incontestável a importância da indústria extrativa de minério de ferro no Brasil e devido à crescente demanda deste, os depósitos de minério de ferro de altos teores vêm diminuindo, e, portanto, tem ocorrido a explotação de depósitos de teores cada vez mais baixos.

Para separar o óxido de ferro, material de interesse econômico, da sílica é utilizado o processo de flotação catiônica reversa. A seletividade do processo de flotação se baseia nas diferentes características de superfície dos minerais, que pode apresentar distintos graus de hidrofobicidade. Partículas mais hidrofóbicas são menos ávidas por água, permitindo a adesão da mesma na superfície das bolhas de ar. Da mesma forma ocorre a hidrofilicidade, afinidade pela água, em que as partículas hidrofílicas permanecem na solução aquosa e são precipitadas. As primeiras aplicações da flotação catiônica reversa empregavam aminas graxas, posteriormente substituídas pelas éter-aminas. As éter-aminas são coletores catiônicos que permitem flotar o quartzo e separá-lo do óxido de ferro. (ARAUJO 2007).

Os compostos de éter-aminas, utilizadas na flotação reversa do minério de ferro, são surfactantes que possuem uma longa cadeia hidrofóbica e o grupo amino, hidrofílico. O grupo amino se liga a superfície do quartzo enquanto a cadeia carbônica, hidrofóbica, se liga na superfície do ar, permitindo a separação. (CHAVES 2001).

Muitas aminas possuem efeitos nocivos para a saúde. Elas podem causar irritações na pele, nos olhos, membranas mucosas e nas vias respiratórias. Além de diminuir a capacidade de autodepuração de rios devido à redução na taxa de absorção de oxigênio. (CHAVES 2001 e SILVA 2009)

O consumo mundial de éter-amina durante o tratamento de minério de ferro é estimado em quinze a vinte mil toneladas por ano, o que corresponde a 85 milhões de dólares. (MAGRIOTIS *et. al*., 2010)

Estudos realizados por SILVA (2009) mostraram que o flotado liquido possui 45% de éter-amina com concentração variando entre 5 a 45mg. L^{-1}. A concentração média de éter-amina a ser descartada na barragem de rejeito, varia de 22,2 a 31,5 mg.L^{-1} de acordo com CAVALLIERI (2011), proveniente de várias etapas do processo de concentração do minério de ferro. Visto que existe uma quantidade expressiva deste reagente no flotado liquido, que é descartado nas barragens de rejeito, tem-se o interesse em estudar uma maneira de reciclar as

éter-aminas, utilizadas na flotação de minério de ferro, a fim de diminuir os custos relativos ao consumo deste reagente bem como o impacto ambiental causado pelo mesmo.

Os estudos de reciclagem de aminas realizados, até o momento, envolvem a reutilização da solução, contendo o surfactante, para uma nova flotação de minério de ferro, o que exige uma etapa de separação sólido/líquido no circuito. (ARAUJO, 2008).

Estudos de adsorção em zeólitas e carvão ativado realizados por TEODORO (2004) indicaram que é possível adsorver a amina em 95% utilizando zeólitas (capacidade adsortiva- q_e:81 $mg.g^{-1}$) como adsorvente e em 100% quando se utiliza carvão ativado (q_e: 65 $mg.g^{-1}$), em pHs 10 e 3. MAGRIOTIS *et. al* (2010) que investigou a adsorção de éter-amina em caulinita branco (q_e: 33 $mg.g^{-1}$), rosa (q_e: 34 $mg.g^{-1}$) e amarelo (q_e: 23 $mg.g^{-1}$) obteve 77%, 80% e 69% de remoção de éter amina, respectivamente para pH 10. Já GUSMÃO *et. al* (2014), que estudou o processo de adsorção de éter-amina em bagaços de cana quimicamente modificado com anidridosuccínico (q_e: 869,56 $mg.g^{-1}$) e dianidrido do EDTA (q_e: 1203,45 $mg.g^{-1}$), obteve 63 e 65% de remoção, respectivamente, também para pH 10.

Os estudos já realizados mostram a possibilidade de reciclar o coletor através do processo de adsorção seguido do processo inverso, denominado dessorção.

O presente trabalho tem por objetivo investigar a separação físico-química por floculação da sílica utilizando o TANFLOC. Um polímero orgânico, biodegradável e catiônico, de origem vegetal, que possui baixa massa molar e atua como coagulante e floculante (AgeFlor, 2015). Tem por objetivo também, estudar novos adsorventes para a recuperação das éter-aminas por adsorção/dessorção, com intuito de verificar a melhor rota de reciclagem deste coletor.

2 - OBJETIVOS:

2.1 Objetivo geral

Reciclar as éter-aminas, utilizadas como coletores catiônicos no processo de flotação do minério de ferro.

2.2 Objetivos específicos

- Analisar o método de separação físico-químico utilizando o TANFLOC como floculante.
- Selecionar dois ou mais possíveis adsorventes para as éter-aminas;
- Avaliar a influência da Temperatura e do pH da solução no processo de adsorção;
- Determinar as Isotermas de adsorção;
- Realizar estudos de adsorção utilizando efluente real
- Realizar ensaios de dessorção, tanto para a solução sintética quanto para o efluente industrial.

3 -REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

3.1 Minério de ferro

O minério de ferro é o principal insumo para a indústria siderúrgica e, portanto, possui grande importância econômica. O Brasil, devido ao grande volume, de minério de ferro, exportado e consumido pelo mercado, assume posição de destaque no que se refere à mineração. Segundo o DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, o Brasil, em 2014, produziu 411,8 milhões de toneladas de minério de ferro com um teor médio de 63,5%. Sendo os principais estados produtores, Minas Gerais (68,4%), Pará (29,2%) e Mato Groso do Sul (1,2%). Este valor representa um total de 12,8% da produção mundial, estimada em 3,2 bilhões de toneladas de minério de ferro, colocando o Brasil em terceiro lugar na produção mundial, ficando atrás da China e Austrália (DNPM, 2015).

Mundialmente as reservas de minério de ferro contabilizam em 190 bilhões de toneladas, aproximadamente. As reservas lavráveis brasileiras representam 11,9% das reservas mundiais, com um teor médio de 49% de ferro. Os principais estados brasileiros

detentores de reservas de minério de ferro são: Minas Gerais, Mato Grosso do Sul e Pará, com 72,5%; 13,1% e 10,7%, respectivamente (DNPM, 2015).

Porém, devido ao crescente consumo deste bem mineral, os depósitos de minério de ferro de altos teores vêm diminuindo, havendo a necessidade de explotar depósitos com teores mais baixos (SILVA, 2009). Com isso, a fim de se adequar as especificações do mercado, as empresas produtoras de minérios de ferro utilizam de etapas de concentração do minério proveniente das reservas de baixos teores, com intuito de minimizar substâncias indesejáveis e adquirir o teor mínimo de ferro exigido pelo mercado. Essa etapa de concentração ocasiona em um maior custo para a empresa, visto que, em depósitos que apresentam altos teores de ferro, ocorrem apenas as etapas de cominuição e classificação. (ARAUJO, 2007)

Durante as etapas de concentração do minério de ferro, ocorre a operação unitária de flotação do mesmo, em que o objetivo é separar os óxidos de ferro de substâncias indesejáveis como a sílica. A flotação é uma técnica presente em quase todas as instalações brasileiras de produção de concentrados de ferro. Na flotação do minério de ferro utilizam-se diversos reagentes a fim de aumentar a eficiência do processo, como coletores, depressores e espumantes. (TURRER, 2007)

3.2 Flotação

A técnica da flotação catiônica reversa consiste em flotar o quartzo (sílica) e deprimir a hematita (minério de ferro), em um processo de separação que utiliza as diferentes características de superfície dos minerais. A separação ocorre de acordo com as características hidrofóbicas (aversão por água) de um mineral, em que as partículas dos mesmos se aderem a bolhas de ar e flutuam no meio aquoso, enquanto partículas de caráter hidrofílico (afinidade por água) permanecem em solução e por meio de um agente depressor se precipitam. (BATISTELI, 2007)

A flotação utilizando bolhas de ar permite a separação de minerais, dispersos em uma solução aquosa, utilizando agentes tensoativos, chamado surfactantes, que controlam as características de superfície para uma separação efetiva. Surfactante é um termo utilizado para definir as substâncias que possuem caráter anfipático, ou seja, cujas moléculas contêm um grupo hidrofílico em uma extremidade e um lipofílico (hidrofóbico) na outra, ligados entre si. (DA LUZ *et. al*., 2004)

O principal objetivo da adição de surfactantes é o recobrimento da superfície mineral, tornando-a hidrofóbica. No processo de flotação catiônica reversa do minério de ferro, o quartzo é removido pelo ar, pois o mesmo é hidrofobizado pela ação do surfactante e passa a apresentar uma fraca afinidade pela água e consequentemente pode ser ligado às bolhas de ar e separados dos demais. Além do mais a hematita é mais abundante no sistema o que dificulta a remoção da mesma na espuma. (CHAVES, 2001 e DA LUZ *et. al.*, 2004)

Para efetuar a separação desses minerais por flotação, é necessária a utilização do amido, para reforçar o caráter hidrofílico de partículas do mineral hematita e deprimi-la. E de surfactantes para induzir o caráter hidrofóbico nas partículas de quartzo, esses surfactantes são chamados coletores e muitas mineradoras utilizam coletores catiônicos (éter-amina e éter-diamina) para flotar o quartzo. (TURRER, 2007 e SILVA, 2009)

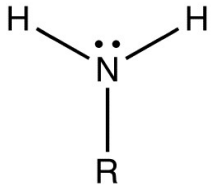
O pH ótimo para o processo de flotação está na faixa de 9,5 a 10,5, em que tanto a hematita quanto o quartzo são carregados negativamente, apresentando propriedades hidrofílicas, e que poderiam adsorver a amina. Para evitar que a hematita seja flotada é adicionado amido como depressor, que irá adsorver a hematita. (CAVALLIERI, 2011).

Além do mais, em pH acima de 10,5 ocorre uma diminuição acentuada das espécies iônicas do coletor e aumento das espécies moleculares o que dificulta a flotação. (BATISTELLI, 2007 e ARAUJO, 2007)

3.3 Amina

Os coletores possuem uma estrutura molecular composta de uma porção de caráter covalente e outra de caráter iônico, ou seja, possui um caráter anfipático. A porção de caráter iônico (que possui um momento dipolo permanente) de uma éter-amina é o grupo amino, derivado de uma amônia, e a porção covalente é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser linear ou ramificada. De acordo com a formula estrutural de uma amina primária, apresentada na figura 1, é possível observar a porção de caráter iônico (polar), que está relacionada ao nitrogênio, que possui características hidrofílicas e outra covalente (apolar) que é a cadeia carbônica, representada pelo grupo R, possuindo características hidrofóbicas por não apresentar um momento dipolo permanente, sendo constituída geralmente por hidrocarbonetos que variam de 10 a 12 átomos de carbono. (BATISTELLI, 2007; DA LUZ et. al., 2004 e ARAUJO, 2007)

Figura 1: Forma estrutural simples de uma amina.



FONTE: Próprio autor

As aminas primárias (RNH_2) são altamente insolúveis. A transformação da amina primária em éter-amina primária, R-O-$(CH_2)_3$-NH_2, confere maior solubilidade ao reagente. A presença da ligação covalente C-O, aumenta a solubilidade do reagente facilitando o seu acesso às interfaces sólido-liquido e liquido-gás. A solubilidade é também favorecida pela neutralização parcial da éter-amina, geralmente feita com ácido acético. Devido à presença do grupo hidrofílico extra, que permite a maior solubilidade do reagente, as éter-aminas são as mais utilizadas na flotação de minério de ferro. (DA LUZ et. al., 2004; ARAUJO, 2007 e CAVALLIERI, 2011)

A figura 2 apresenta as formas estruturais de uma éter-diamina e uma éter-monoamina, respectivamente, comumente utilizadas na flotação de minério de ferro.

Figura 2: Fórmulas estruturais de uma éter-amina. (a) Éter – diamina e (b) Éter- monoamina.

$$[R - O - (CH_2)_3 - NH - (CH_2)_3 - NH_3]^+ CH_3COO^-$$

R = grupo alquil com 10 ou mais átomos de carbono

(a)

$$[R - O - (CH_2)_3 - NH_3]^+ CH_3COO^-$$

R = grupo alquil com 10 ou 14 átomos de carbono

(b)

Fonte: ARAUJO, 2007

Em solução, os coletores têm a sua porção polar ionizada segundo a equação 1. Na faixa de pH 9,5 a 10,5 as éter-aminas se encontram em equilíbrio nas suas formas iônicas e

moleculares, que favorece a adsorção pelo quartzo e nas formas moleculares favorece a adsorção pelo ar.

$$RNH_{2(aq.)} + H_2O_{(aq.)} \Leftrightarrow RNH^{+}_{3(aq.)} + OH^{-}_{(aq.)} \qquad \text{(Equação 1)}$$

As éter-aminas são utilizadas como coletores e espumantes já que para ser considerada coletor, a substância deve interagir com a superfície do mineral. O espumante, que possui a mesma forma estrutural dos coletores, caráter anfipático, deve interagir com a superfície gás - liquido a fim de reduzir a tensão superficial, proporcionando um maior tempo de vida à bolha, e estabilizar a espuma no sistema de flotação. (DA LUZ et. al., 2004)

De acordo com SILVA (2009), cerca de 45% da éter-amina quantificada encontra - se na fração líquida do flotado, o que leva a se pensar na possibilidade de reutilizar este reagente.

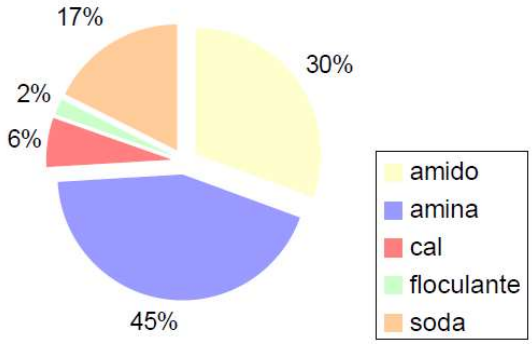
3.4 Problema Ambiental e Econômico

Estudos realizados por SILVA (2009) mostraram que as análises de nitrato, nitrito e amônia, na barragem de rejeitos de flotação do minério de ferro obtiveram resultados muito baixos. Segundo SILVA, (2009), estes resultados indicam que, provavelmente, as éter-aminas se decompõe em outros compostos nitrogenados ou servem de fonte de nitrogênio para os microrganismos. Nos estudos realizados sobre a biodegradação das éter-aminas, foram comprovados que o ferro exerce papel fundamental, fornecendo os minerais essenciais para o crescimento bacteriano.

A reciclagem das éter-aminas se faz interessante não só pelas razões ambientais, mas também pelo seu alto valor econômico. GUSMÃO (2014), afirma que o beneficiamento mundial de minério de ferro consome em média de 15 a 20 mil toneladas de éter-amina, no processo de flotação, e que seus custos podem chegar a 85 milhões de dólares.

Na Figura 3 é possível observar que 45% dos custos por insumos utilizados na flotação do minério de ferro pela Samarco Mineração correspondem às aminas.

Figura 3: Percentual de desembolso por insumo da Samarco em 2006



FONTE: TURRER, 2007

3.5 Adsorção

A adsorção é um processo de separação em que ocorre a adesão de um determinado soluto (elemento ou substância) na interface de um sólido. Os adsorventes são materiais porosos e a retenção ocorre em razão de vários fatores como a forma do soluto, diferença de massa molar, interações químicas e polaridade. (GOMES, 2010 e GUSMÃO, 2011)

De acordo com as características físicas e químicas do adsorvente, material sob o qual ocorre a adsorção, e das interações envolvidas no processo, a adsorção pode ser classificada como física (fisiossorção) ou química (quimiossorção).

Na quimiossorção às ligações químicas e as interações que são de caráter iônico são responsáveis pelo mecanismo de adsorção. A substância a ser adsorvida (adsorvato) possui carga e o sólido adsorvente é de caráter iônico. As ligações provenientes da quimiossorção são fortes o suficiente para que as mesmas possam ser irreversíveis, visto que, ocorre por transferência de elétrons, envolve interações especificas de alta energia. (MONTEIRO, 2010)

Na fisiossorção ocorre à adsorção pelas forças de van der Walls permitindo a reversibilidade do processo já que as mesmas são ligações relativamente fracas. A adsorção de caráter eletrostático também é chamada de fisissorção. Na fisiossorção pode ocorrer a deposição de mais de uma camada na superfície. (BATISTELLI, 2007 e GOMES 2010)

Fatores como temperatura, pH, concentração, solubilidade e estrutura molecular podem alterar o processo de adsorção, seja favorecendo ou diminuindo a capacidade adsortiva do adsorvente. (GOMES, 2010)

3.5.1 Adsorventes

Geralmente utilizam-se adsorventes sólidos no processo de adsorção para tratamento de efluentes, e remoção de poluentes da água.

Dos adsorventes sólidos mais utilizados, está o carvão ativado. Este é considerado um excelente material adsortivo devido a sua textura porosa, que proporciona uma grande área superficial, e sua estrutura que permite que eles sejam modificados quimicamente. Porém o alto custo na obtenção deste sólido bem como o custo relativo à sua regeneração após a saturação faz com que se pense em novos materiais adsorventes, a fim de diminuir os gastos relativos ao tratamento de efluentes. (CRINI, 2006)

Muitos adsorventes de baixo custo, como resíduos industriais, agroindustriais, biossorventes, resíduos minerais, materiais naturais e outros estão sendo estudados como materiais capazes de substituir o uso do carvão ativado. (CRINI, 2006). Dentre eles, tem-se a utilização de alguns resíduos como a casca de banana e bagaço de cana para remoção de metais pesados (CRUZ, 2009 e ASSIS, 2012); Serragem, alumina e casca de pinhão para remoção de corantes têxteis (ANTUNES *et. al*, 2010; GOMES, 2010 e CARDOSO, 2010)

Alguns resíduos industriais como escória e outros tipos de materiais como, zeólitas, algodão, casca de coco, bucha vegetal, cinzas volantes, cabelo, entre outros são citados por GUPTA (2009) para remoção de corantes têxteis.

Resíduos e subprodutos agroindustriais, como folhas, cascas e sementes, podem ser utilizados como adsorventes devido ao processamento diminuto, baixo custo e abundância na natureza. Os resíduos agrícolas geralmente possuem vários compostos orgânicos em sua estrutura como a lignina, celulose e hemicelulose, além de grupos fenólicos que podem favorecer a adsorção por corantes, através de diferentes mecanismos. (GUSMÃO, 2011)

Para um material ser considerado um adsorvente de baixo custo é necessário que seu processamento seja simples, que seja abundante na natureza e que tenha um custo relativamente baixo. (CRINI, 2006)

Para ser considerado um bom adsorvente, o material precisa ser capaz de acumular uma quantidade significativa de soluto e possuir rápida taxa de adsorção, além de ser seletivo e estável quanto às condições de adsorção. A porosidade do material também possui grande influência neste processo. A quantidade máxima de adsorvato que um material adsorvente

pode acumular é calculada através das isotermas de adsorção. (GUPTA, 2009 e TONUCCI, 2014)

3.5.1.1 Bagaço de cana de açúcar

O grande volume de resíduos gerados pela agricultura brasileira pode levar à um desequilíbrio ambiental. Dentre os resíduos mais utilizados se encontra o bagaço de cana e a serragem de madeira. O bagaço de cana de açúcar (*Saccharum officinarum*), é um resíduo produzido na indústria sucroalcooleira, após a moagem para a retirada do caldo da cana de açúcar. O bagaço é rico em biomassa lignocelulósica, constituído basicamente de celulose, hemicelulose e lignina, nas proporções de aproximadamente 50%, 27% e 23%, respectivamente, o bagaço é um material fibroso e contem moléculas ricas em grupos hidroxila. (GUSMÃO, 2011 e SILVA 2015).

O Brasil é o maior produtor de cana de açúcar do mundo, devido a safra continua durante todo o ano (SILVA, 2014). De acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) em 2014/2015 a produção nacional de cana-de-açúcar foi de 642,1 milhões de toneladas. Segundo Silva, Gomes e Alsina (2007) apud ALMEIDA (2015), 27% dessa massa representa a quantidade de resíduo de bagaço de cana-de-açúcar após o processo de produção das usinas de açúcar e álcool. Um cálculo rápido permite afirmar que são produzidos por ano173,4 milhões de toneladas de resíduo de bagaço de cana de açúcar no Brasil.

Parte do resíduo é utilizado como combustível nas caldeiras das próprias industrias sucroalcooleiras, porém, ainda assim, há um excedente de bagaço de cana de aproximadamente 20%. Com isto, há uma preocupação em encontrar uma alternativa de utilização ou destinação final deste resíduo, já que a acumulação do mesmo no meio ambiente é um grande problema. Diante de tal cenário, a grande disponibilidade e baixo custo deste resíduo, a utilização do bagaço de cana como biossorvente torna-se um benefício do ponto de vista ambiental. (GUSMÃO, 2011 e SILVA, 2014).

GUSMÃO (2011), TAHIR *et. al*. (2012) e OLIVEIRA (2003) investigaram a remoção de corantes têxteis utilizando o bagaço de cana modificado e/ou *in natura*. BRANDÃO *et. al.* (2010) estudou a remoção de derivados do petróleo utilizando o bagaço de cana como biossorvente. Já MOUBARIK *et. al* (2015) pesquisou a remoção de cádmio utilizando este material como adsorvente.

3.5.1.2 Serragem de madeira

A madeira é o material de origem biológica mais conhecido e mais utilizado. Contém grande quantidade de substâncias, os principais elementos são o carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, na proporção de 49%, 44%, 6% e 1%, respectivamente. Como substâncias macromoleculares tem- se a celulose (42%), hemicelulose (27%) e lignina (28%), presentes nas biomassas, além de extrativos (5%) e substâncias minerais, que estão presentes em menores quantidades. (KLOCK *et. al.,* 2005)

De acordo com Lima e Silva (2005) apud COUTO (2009), durante todo processo de transformação da madeira há geração de resíduos, onde apenas 40 a 60% do volume total de uma tora são aproveitados. Os resíduos de madeira são classificados de três formas: serragem, cepilho e lenha. A serragem é o resíduo oriundo do processo de usinagem com serras. (COUTO, 2009)

A serragem utilizada neste estudo foi proveniente da madeira Angelim (*Hymenolobium petraeum)*, também conhecida como: Mirarema, Murarena e Sucupira-amarela. A madeira Angelim, possui um cerne de cor marrom avermelhado-claro e cor do alburno marrom-muito-pálido. É uma madeira resistente ao corte manual, sendo muito dura e possui aspecto fibroso. (IBAMA apud LAPLATAMADEIRAS)

A geração de resíduos florestais possui valores expressivos, levando a se pensar em rotas de reutilização e aproveitamento destes. A indústria brasileira, segundo ALBERTINI *et. al*. (2007), gera em torno de 22,5 milhões de toneladas de resíduos de madeira. De acordo com COUTO (2009), uma serraria destinada a produzir 2000 metros cúbicos/mês de madeira serrada, gera em torno de 78 toneladas de serragem e 132 toneladas de casca (lenha). Embora a serragem possa ser utilizada para outros fins, como a forragem em granjas, queima para produção de energia, para compostagem e etc. o volume ofertado é maior que o demandado. Além do problema econômico, pelo não uso do que sobra da produção, há um grande problema ambiental devido ao acumulo deste material e das queimadas provocadas com intuito de remove-los do ambiente. (ALBERTINI *et. al.,* 2007 e COUTO, 2009)

Já existem vários estudos utilizando serragem, de diferentes tipos de madeira, como biossorventes. Como exemplo, tem-se OZACAR *et. al.* (2005) que analisou a adsorção de corantes de indústrias têxteis; SHUKLA *et.al*. (2002) que pesquisou a remoção de contaminantes da água, como corantes, óleo, metais e etc.; SILVA (2015) investigou a

remoção de diclofenaco de sódio e MONTEIRO (2010); RODRIGUES *et. al.* (2006) e AHAMAD *et. al*. (2008); estudaram a remoção de alguns metais utilizando a serragem, como níquel, cádmio e cobre. Já ALBERTINI *et. al*. (2007) e GIRALDO-GUTIERREZ *et. al.* (2008) pesquisaram a remoção de metais pesados como chumbo, cromo e cadmio utilizando não só a serragem de madeira, mas também o bagaço de cana de açúcar.

3.5.1.3 Composição lignocelulósica

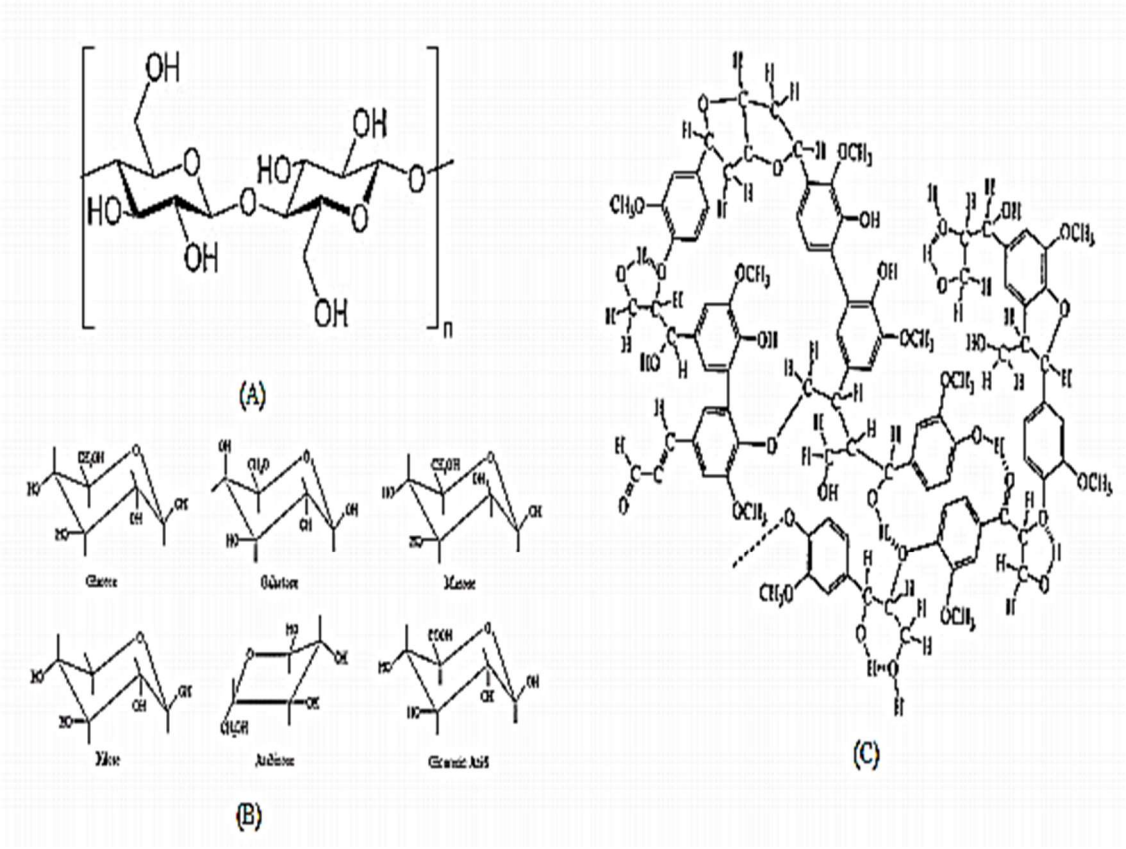
O componente principal da parede celular das plantas é a celulose, que corresponde a 40-50% de quase todas as plantas. A celulose é uma fonte quase que inesgotável de matéria prima, sendo o polímero orgânico mais abundante do planeta. É caracterizada como um polímero linear de elevada massa molar constituído exclusivamente de β-D-glucose. Em 1838, Payne mostrou por análise elementar, que o tecido das plantas era constituído de um componente com 44,4% de Carbono, 6,2% de hidrogênio e 49,3% de oxigênio. Em 1930 foi evidenciado que a celulose é um polímero composto por um grande número de unidades repetidas, de comprimento suficiente para ser insolúvel em solventes orgânicos, água, ácidos e álcalis diluídos, à temperatura ambiente. (KLOCK *et.al*, 2005)

O comportamento físico e químico da celulose se dá pelos grupos hidroxilas, que conferem alta variabilidade química e que leva a celulose a ter alta tendência para formar pontes de hidrogênio inter e intramoleculares, que são responsáveis pela rigidez e pelo arranjo cristalino das cadeias. (GUSMÃO 2011 e KLOCK *et.al*, 205).

As polioses (hemiceluloses) são formadas por várias unidades de açucares diferentes, se tornando uma mistura de polissacarídeos com menor grau de polimerização, se comparado a celulose, possuindo assim baixa massa molar. Os principais constituintes são os açucares de 5 ou 6 carbonos, as hexoses, sendo que o teor e as características variam de planta para planta. As polioses são responsáveis pela biodegradação e absorção de umidade. (GUSMÃO, 2011 e KLOCK *et.al,* 2005)

Outro componente fundamental da madeira é a lignina que corresponde à quase 30% de seu peso, sendo responsável pelas propriedades de resistência, rigidez e elasticidade. É um polímero tridimensional, complexo e de altíssima massa molar, que apresenta uma grande variação na composição química e nas propriedades (GUSMÃO, 2011 e KLOCK *et.al,* 2005).

Figura 4: Componentes lignocelulósicos das plantas. (A) fragmento de cadeia de celulose, (B) monômeros formadores da hemicelulose e (C) estrutura da lignina



FONTE: SILVA, 2015

3.5.2 Isoterma de adsorção

Para determinar o tipo de interação envolvida entre o adsorvato e o adsorvente no mecanismo de adsorção se faz necessário construir as isotermas de adsorção, que é a relação de equilíbrio entre a quantidade de soluto adsorvida, por massa de adsorvente (q_e) e a concentração do mesmo na fase líquida. (GOMES, 2010 e GUSMÃO, 2011)

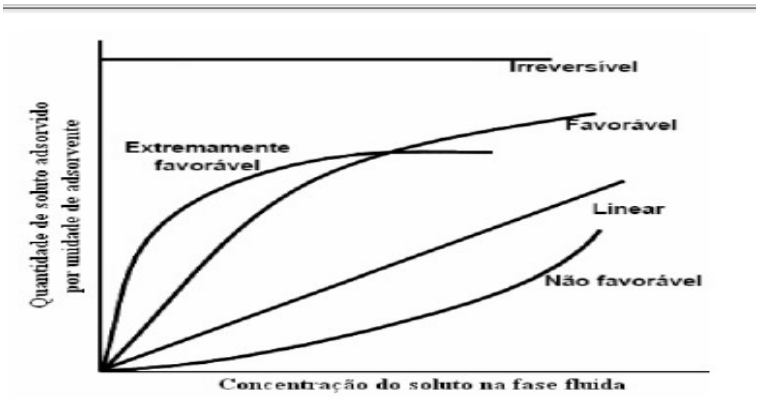
A quantidade de soluto que pode ser adsorvido por massa de adsorvente é dada pela equação 2:

$$q_e = \frac{(C_i - C_f)\text{x}V}{m} \qquad \text{(Equação 2)}$$

Em que q_e é a capacidade adsortiva do material adsorvente em $mg.g^{-1}$, C_i e C_f a concentração inicial e final do adsorvato em mg. L^{-1}, respectivamente. V é o volume de solução em L e m a massa de adsorvente em g. (TONUCCI, 2014)

Na figura 5 é possível observar as isotermas típicas de um processo de adsorção.

Figura 5: Isotermas de adsorção.



FONTE: MCCABE *et. al*, 1987

De acordo com a figura 5, a isoterma linear expressa a proporcionalidade entre a quantidade adsorvida e a concentração do adsorvato. A isoterma dita como favorável é convexa, pois grandes quantidades de soluto adsorvido são obtidas com baixas concentrações de adsorvato. E as isotermas não-favoráveis são côncavas já que a concentração de soluto necessária para ocorrer a adsorção é grande. (MCCABE, 1987)

Existem três isotermas de maior importância no processo de adsorção, são elas: a de Langmuir, Freundlich e Temkin. (MCCABE, 1987 e GUSMÃO, 2011)

O processo contrário a adsorção é a dessorção em que é possível regenerar o soluto e obtê-lo de forma concentrada.

3.5.2.1 Isoterma de Langmuir

O modelo de Langmuir assume que a adsorção ocorre em monocamada, ou seja, as moléculas são adsorvidas até ocupar todos os sítios disponíveis na superfície do material adsorvente, sem que ocorram interações entre as moléculas adsorvidas. Sendo então, uma adsorção uniforme na superfície. No equilíbrio, o ponto de saturação é atingido quando não se

há mais adsorção, caracterizando um patamar quando analisada graficamente. (ASSIS 2012, GUSMÃO, 2011 e TONUCCI, 2014)

O modelo de Langmuir é representado pela equação 3:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1+bC_e} \qquad \text{(Equação 3)}$$

Em forma linearizada se apresenta de acordo com a equação 4:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_m} + \frac{C_e}{q_m} \qquad \text{(Equação 4)}$$

Sendo q_e a quantidade adsorvida na fase sólida ($mg.g^{-1}$), C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida ($mg.L^{-1}$), q_m a quantidade máxima de adsorvato que o adsorvente pode adsorver ($mg.g^{-1}$) e 'b' e a constante de energia relacionada ao calor de adsorção. (GUSMÃO, 2011 e TONUCCI, 2014)

Através do fator de separação, R_L é possível identificar se a isoterma é irreversível (R_L= 0), favorável (0 < R_L<1), linear (R_L=1), ou desfavorável (R_L> 1).

R_L é calculado de acordo com a equação 5:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_i} \qquad \text{(Equação 5)}$$

E que C_i é a concentração inicial da solução de adsorvato.

3.5.2.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de Freundlich é aplicável a adsorção em superfícies heterogêneas e não está restrito a formação de monocamadas. Esta descrição, empírica, considera que sendo a superfície heterogênea, os sítios de adsorção nem sempre estão disponíveis devido à diferença de energia de adsorção que eles possuem. (GUSMÃO, 2011).

A equação 6 descreve o modelo de isoterma de Freundlich, esta assume que o aumento da concentração do adsorvato em solução leva ao aumento da concentração de adsorvato na superfície do adsorvente. (TONUCCI, 2014)

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{(Equação 6)}$$

Em que, q_e representa a quantidade adsorvida na fase sólida ($mg.g^{-1}$), C_e a concentração de equilíbrio de adsorvato na fase líquida ($mg.L^{-1}$), K_F (($mg.g^{-1}$) ($L.mg^{-1}$)) indica a capacidade de adsorção, enquanto n reflete a intensidade de adsorção.

A favorabilidade da adsorção é dada de acordo com o valor de 1/n. Em que, se0 < 1/n < 1 indica que a adsorção favorável (GUSMÃO, 2011).

$$lnq_e = lnK_F + \frac{1}{n}lnC_e \qquad \text{(Equação 7)}$$

Valores de 1/n e K_F podem ser determinados graficamente (lnq_e x lnC_e) a partir da inclinação e do intercepto da reta, a partir da linearização da equação 6, obtendo-se a equação 7.

3.5.2.3 Isoterma de Temkin

O modelo de Temkin considera os efeitos de algumas interações adsorvente-adsorvato, e a partir destas interações sugere que o calor de adsorção de todas as moléculas ou íons contidos na camada adsorvida diminui linearmente com a cobertura. No modelo de Temkin a adsorção é caracterizada por uma distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação. (GUSMÃO, 2011 e TONUCCI, 2014)

A Equação 8 apresenta o modelo de Temkin

$$q_e = B_t(lnA_tC_e) \qquad \text{(Equação 8)}$$

Onde, pela equação 9:

$$B_t = \frac{RT}{b} \qquad \text{(Equação 9)}$$

Em que b ($J.mol^{-1}$) é a constante de energia, R é a constante universal dos gases igual a 8,314 ($J.mol^{-1}.K^{-1}$) e T é a temperatura em Kelvin.

A equação 10 apresenta a forma linearizada do modelo,

$$q_e = B_t ln\ \ _t + B_t lnC_e \qquad \text{(Equação 10)}$$

Sendo que a constante B_t ($L.mg^{-1}$) está relacionada ao calor de adsorção. A_t é uma constante da isoterma de Temkin correspondente à energia máxima de ligação.

Valores de B_t e A_t podem ser determinados graficamente (q_e x lnC_e) a partir da inclinação e do intercepto da reta.

3.5.3 Cinética de Adsorção

A dependência do tempo de adsorção em superfícies sólidas é denominada cinética de adsorção. A cinética descreve a velocidade de remoção do soluto da solução, controlando o tempo necessário para a acumulação do adsorvato na superfície do adsorvente. (TONUCCI, 2014)

Alguns modelos cinéticos são aplicados a fim de avaliar o mecanismo de adsorção.

3.5.3.1 Modelo cinético de pseudo-primeira ordem

A equação de Lagergren, mais conhecido como modelo de pseudo primeira ordem, é a mais conhecida para se investigar a cinética de adsorção. Ele assume que a taxa de variação de adsorção de soluto ao longo do tempo é diretamente proporcional à diferença entre a quantidade adsorvida no equilíbrio e a quantidade adsorvida em qualquer tempo. (ASSIS, 2012 e VIMONSESA *et. al.* 2009).

A Equação 11 expressa o modelo de pseudo primeira ordem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \qquad \text{(Equação 11)}$$

Sendo q_e e q_t ($mg.g^{-1}$) as capacidades de adsorção no equilíbrio e no tempo t, respectivamente; $ek_1(min^{-1})$ a constante de velocidade de adsorção de pseudo-primeira ordem. (TONUCCI, 2014)

A Equação 11, se integrada leva a equação 12

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1}) \qquad \text{(Equação 12)}$$

A equação 12, foi integrada entre as condições limites (t=0 a t=t e q_t=0 a q_t=q_t) e rearranjada à forma linear conforme mostra Equação 13.

$$ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \qquad \text{(Equação 13)}$$

Não raramente, a equação de pseudo primeira ordem não se ajusta bem em toda a faixa de tempo. É necessário saber o valor de q_e para o cálculo dos dados experimentais.

Como nem sempre é possível determinar com precisão o valor de q_e, pois em muitos casos é difícil verificar se o equilíbrio foi alcançado ou não, faz-se uma aproximação sobre o valor de q_e experimental o que leva a uma incerteza nos cálculos. (ASSIS, 2012)

A partir do gráfico ln ($q_e - q_t$) versus t (min) é possível obter através do coeficiente angular e linear a constante, k_1 e o valor de q_e calculado.

3.5.3.2 Modelo cinético de pseudo-segunda ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem assume que a capacidade de adsorção é proporcional ao número de sítios ocupados no adsorvente e que a velocidade da reação depende da quantidade de soluto adsorvido na superfície do material adsorvente. (TONUCCI, 2014)

O modelo de pseudo segunda ordem é expressa pela equação 14:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \qquad \text{(Equação 14)}$$

Integrando a equação 14, para as condições limites (t=0 a t=t e q_t=0 a q_t=q_t) tem-se a equações 15.

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \qquad \text{(Equação 15)}$$

Que linearizada gera a equação 16.

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad \text{(Equação 16)}$$

Sendo q_e e q_t as quantidades dos adsorvatos adsorvidos ($mg.g^{-1}$) no equilíbrio e no tempo t (min) e k_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$) a constante de velocidade de pseudo-segunda ordem.

O valor de k_2 depende das condições de adsorção, como pH, concentração inicial do adsorvato e temperatura. E como o modelo de pseudo segunda ordem assume uma forma linear entre o tempo e a quantidade adsorvida, o aumento da concentração inicial de adsorvato acarreta em um maior tempo para se atingir o equilíbrio. (ASSIS, 2012).

3.5.3.3 Modelo de Elovich

Geralmente é aplicada para sistemas em que a superfície do adsorvente é heterogênea, é uma equação que envolve o processo de quimiossorção. (GUSMÃO, 2011)

O modelo de pseudo segunda ordem é apresentada na equação 17:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{(-\beta q_t)} \qquad \text{(Equação 17)}$$

Integrando a equação 17, para as condições limites (t=0 a t=t e q_t=0 a q_t=q_t) tem-se a equações 18.

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\, lnt \qquad \text{(Equação 18)}$$

Em que α é a taxa de adsorção inicial ($mg.g^{-1}.h^{-1}$) e β é a relação entre o grau de cobertura da superfície e a energia de ativação envolvida na quimissorção ($g.mg^{-1}$).

3.5.4 Termodinâmica de adsorção

Através dos parâmetros termodinâmicos, como variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), da entalpia (ΔH°) e da entropia (ΔS°), é possível analisar os aspectos energéticos de adsorção.

O grau de espontaneidade do processo de adsorção é dado pela variação da energia livre de Gibbs, em que quanto mais negativo for o ΔG°, mais energeticamente favorável será a adsorção.

O ΔG° é calculado através da equação 19:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} = -RT\, lnK_c \qquad \text{(Equação 19)}$$

Em que K_c é a constante de equilíbrio termodinâmico, T é a temperatura absoluta em Kelvin, e R é a constante dos gases ideais (8,314 $J.mol^{-1}.k^{-1}$).

A constante de equilíbrio termodinâmico, quando os adsorvatos são espécies neutras ou fracamente carregadas, pode assumir o valor de b (constante de Langmuir), já que o coeficiente de atividade (γe) para essas espécies é próximo a 1. Como descrito pela equação 20.

$$K_c = \frac{b}{\gamma_e} . (1\ mol. L^{-1})$$ (Equação 20)

A constante de equilíbrio termodinâmico também pode ser dada pela equação 21:

$$k_c = \frac{C_s}{C_e}$$ (Equação 21)

Em que Cs e C_e, são respectivamente a concentração de equilíbrio sobre o adsorvente e a concentração de equilíbrio do soluto em solução. Rearranjando tem-se a equação 22:

$$k_c = \frac{C_i - C_e}{C_e}$$ (Equação 22)

Em que C_i é a concentração inicial antes da adsorção e C_e é a concentração em equilíbrio.

Pela equação 23 tem-se a relação entre a variação da energia livre de Gibbs com as variações de entalpia e entropia do sistema.

$$\ln k_c = \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$ (Equação 23)

A equação 23 permite calcular os valores de entalpia e entropia do sistema a partir de um gráfico de lnk *versus* 1/T, através dos coeficientes angular e linear, respectivamente.

Um valor positivo de ΔH° indica que o processo de adsorção é endotérmico, enquanto valores negativos caracterizam um processo exotérmico. Os valores de variação de entalpia revelam se a adsorção é física ou química (TONUCCI, 2014, LIU, 2009 e WANG *et. al.,* 2013).

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 TANFLOC

O TANFLOC utilizado neste estudo é produzido pela TANAC S.A. Utilizou-se este floculante a fim de analisar a capacidade de separação da sílica do rejeito, contendo éter-amina.

4.1.2 Materiais Adsorventes

Foram testados os seguintes materiais adsorventes:

- Bagaço de Cana

  O bagaço de cana-de-açúcar utilizado nos experimentos foi obtido em um comércio que produz garapa na cidade de Ouro Preto, MG- Brasil.

- Serragem

  A Serragem utilizada nos experimentos foi obtida através da Serraria da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP). Para tal foram utilizadas duas espécies de serragem, a de Pinus e a de Angelim, separadas pela serraria da UFOP.

- Casca de Banana

  As cascas de bananas utilizadas, foram obtidas através do consumo próprio de bananas caturras de um supermercado da cidade de Ouro Preto.

- Resíduo de minério manganês

  O resíduo de minério de manganês foi cedido pela empresa RDM (Rio Doce Manganês).

- Resíduo de Alumina

  O resíduo de alumina foi cedido pela empresa Novelis.

- Carvão Ativado

  Foi Utilizado Carvão Ativado em pó (CAP) e granulado (CAG) marca Synth®.

- Quitosana de baixo peso molecular (QBPM)

  A QBPM foi cedida pelo Laboratório de Química Orgânica e Ambiental da UFOP.

- Bagaço de Cana Quimicamente Modificado (BCQM)

  O BCQM foi cedido pelo Laboratório de Química Orgânica e Ambiental da UFOP. O BCQM utilizado neste estudo foi modificado quimicamente com ácido de meldrum (FERREIRA, 2014).

4.1.3 Adsorvato

Para o preparo das soluções de éter-amina foi utilizada a éter-monoamina e éter-diamina, cedidas pela Mineradora Samarco S.A.. As soluções foram preparadas pela dissolução da éter-amina, precisamente pesada em balança analítica através do auxílio de uma pipeta de Pasteur, em água destilada.

Para os experimentos preliminares, em que se determinou quais materiais adsorventes seriam analisados, foi utilizada uma mistura na proporção de 25% de éter-monoamina/75% éter-diamina, para essa mistura utilizou-se a éter-monoamina EDA e a éter-diamina Flotigan 2835, fabricadas pela Clariant.

Os ensaios posteriores foram realizados utilizando a amina PA14F-ED que estava sendo utilizada pela mineradora. As éter-aminas da Clariant, que se encontravam no laboratório de resíduos da UFOP há mais de 4 anos, sofreram uma degradação parcial.

4.2 Métodos

4.2.1 Estudos de separação físico-química

4.2.1.1 - Análise granulométrica do resíduo da flotação de minério de ferro

Foi realizada a analise granulométrica do resíduo da alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO. Pesou-se cerca de 50 g do resíduo que posteriormente foi transferido para uma peneira de 100 mesh (149 μm), tendo na sequência as seguintes peneiras: 150 (139 μm); 200(74 μm); 270(53 μm); 325(44 μm); 400 mesh (37 μm). Foram colocadas em um agitador de peneiras e submetidas a uma agitação por 15 minutos. O resíduo foi então separado nessas faixas granulométricas e pesado.

4.2.1.2 - Teste de sedimentação

Realizou-se o teste de sedimentação utilizando um cone de imhoff, com amostras de quartzo em diferentes granulometrias, e com uma amostra da água de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO.

Para os testes com as amostras de quartzo, pesou-se 0,1g de quartzo e misturou-se a 50ml de água, a mistura então foi transferida para um cone de imhoff, observando assim a taxa de sedimentação.

Já para o teste com a amostra da água de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO, agitou-se a amostra e em seguida transferiu-se 50ml da mesma para o cone de imhoff, e observou-se a taxa de sedimentação.

Para os dois testes, a taxa foi observada inicialmente por minutos (quando a sedimentação estava mais rápida), e depois de 24 horas.

4.2.1.3- Testes de separação de amina da sílica

a) Quantificação da sílica pelo método espectrofotométrico

Pipetou-se 50 ml do padrão de sílica (metasilicato de sódio) e transferiu-se para um béquer de 100ml, adicionou-se 1ml de ácido clorídrico e 2ml de molibidato de amônio. Agitou-se a solução e a deixou em repouso no intervalo de 5 a 10 minutos. Adicionou-se 1,5ml de ácido oxálico e misturou-se a solução. Depois disso, foi lida a absorbância em um espectrofotômetro Bioespectro SP220, utilizando uma cubeta de 10 mm, no comprimento de onda de 446 nm. Foi construída uma curva de calibração que se encontra no apêndice 1. As amostras foram tratadas tais como o padrão. A concentração de sílica foi determinada através da curva de calibração construída.

b) Quantificação de éter-amina

Para a determinação das concentrações finais e iniciais da éter-amina, preparou-se uma curva de calibração, que se encontra no apêndice 1. A partir de uma solução padrão de éter-amina de 100 $mg.L^{-1}$, foram feitas diluições para as concentrações de 80, 75, 60, 50, 40, 25, 10 e 5 $mg.L^{-1}$.

A quantificação da éter-amina foi feita pelo método Orange II, validado no Laboratório de tratamento de resíduos DEQUI/UFOP, de acordo com as especificações do INMETRO 2003.

O método do Orange II consiste na formação de um sal de amônio quaternário, que possui uma determinada pigmentação. Esse sal é formado entre a éter amina e o corante, e possui um caráter orgânico. Devido a solubilidade do sal em solventes orgânicos, enquanto a solução de corante é solúvel apenas em soluções aquosas (CAVALLIERI, 2011), é possível extrair o sal amina-corante com clorofórmio e quantifica-lo espectrofotometricamente através do UV-vis. Dessa forma a intensidade da coloração do clorofórmio, após a extração, está diretamente relacionada com a concentração da solução de amina presente na amostra analisada.

Para a quantificação, coloca-se em um funil de separação de 250 ml, 25 ml de clorofórmio, adiciona-se 10 ml de solução de corante alaranjado II (trepaolina), tamponada em pH 5 com biftalato de potássio, e por último acrescenta-se 10ml do analíto. Agita-se o funil de maneira continua por aproximadamente 30 segundos, em seguida é feita a coleta da fração orgânica para posterior leitura da absorbância em espectrofotômetro Bioespectro SP220, no comprimento de onda de 485nm, em cubeta de vidro. Realiza-se mais duas extrações adicionando mais 25ml de clorofórmio em cada extração e coletando a fase orgânica. A concentração da amostra se dá pela soma das absorbâncias e análise através da curva de calibração previamente construída. O branco foi feito utilizando água destilada no lugar do analíto.

c) Efeito da centrifugação

Foi preparada uma solução aquosa sintética contendo 40 e 2000mg.L^{-1}, respectivamente, de éter-amina e sílica (-44 +37µm). Foi quantificado o teor de éter amina antes e após a centrifugação. Para a centrifugação transferiu-se 50ml da amostra para tubos de Falcon e a centrifugou, em uma centrifuga Excelsa Baby II, modelo 206, por 7 minutos a 3500 rpm.

A seguir foi quantificado o teor de éter-amina na água do espessador de rejeito da SAMARCO. A amostra disponível estava congelada há cerca de 5 anos. Na etapa seguinte foi feito uma adição de 0,01g de monoamina em 100ml da água de alimentação do espessador de rejeitos a fim de ajustar a concentração do rejeito. Posteriormente transferiu-se 50ml da amostra para tubos de Falcon e as centrifugou por 7 minutos a 3500 rpm. O teor de éter-monoamina na mistura foi determinado antes e após a centrifugação.

d) Testes de separação de amina da sílica com uso do TANFLOC

Foram preparadas soluções aquosas, nos pHs próximos de 3,2; 7,0; 7,6 e 10,0, contendo uma solução sintética de sílica 40 $mg.L^{-1}$com granulometria -325+400 mesh (-44 +37 µm) e o passante de -400 mesh (-37 µm). Adicionou-se à 50 ml da solução sintética, 0,1 g do floculante TANFLOC, ajustou-se o pH e agitou-se por 20 minutos, em seguida mediu-se a turbidez, e deixou em repouso por 24 horas para flocular. Depois de 24 horas, filtrou-se a mistura e mediu-se novamente a turbidez.

Este teste foi realizado com os rejeitos da flotação do minério de ferro, a água de alimentação do espessador de rejeitos e da coluna de finos. Para isso, foram amostradas 50 ml de cada um dos rejeitos e adicionados 0,1g de floculante TANFLOC, neste ensaio não houve adição de sílica e/ou éter-amina. Os testes foram realizados em pH= 7 e pH= 10.

De forma análoga foi realizado para soluções sintéticas de éter-amina a 40 $mg.L^{-1}$ e para soluções sintéticas de sílica e éter-amina a 40 $mg.L^{-1}$. Realizando os mesmos procedimentos dos itens anteriores e após a retirada da sílica, foram quantificados os teores de amina em cada solução, para verificar se não houve perda ao separar a sílica.

4.2.2 Estudos de Adsorção

Para realização dos estudos de adsorção da éter-amina, os ensaios foram feitos em batelada. Foram estudados os seguintes parâmetros: tempo, pH, concentração de éter-amina, granulometria e massa de adsorvente.

Para todos os ensaios a solução de éter amina foi quantificada, pelo método Orange II, descrito no item 4.2.1.3-b, previamente e posteriormente a adsorção. Permitindo determinar a concentração inicial e final da solução. Para todos os ensaios foi feito um branco em que se substituía a solução de éter-amina por água destilada.

Todos os ensaios de adsorção foram feitos em triplicada e em temperatura controlada a 25ºC, exceto para os ensaios de isoterma de adsorção em que houve a variação da temperatura conforme será descrito em breve.

4.2.2.1 Determinação do Adsorvente

Estudou-se a capacidade de adsorção de cada material, descrito no item 4.2.1, a fim de determinar o melhor adsorvente a ser utilizado nos demais experimentos. Alguns materiais passaram por pré tratamentos, como descrito a seguir:

- Bagaço de Cana

  O bagaço de cana, foi lavado por três vezes com água da torneira e seco em estufa a 50ºC até a completa secagem. Posteriormente, as fibras foram quebradas manualmente em pequenos pedaços e lavadas novamente por duas vezes com água destilada a 70ºC. Em seguida, as fibras foram moídas em um moinho de facas. O pó obtido passou novamente por cinco lavagens consecutivas, com água destilada a 70ºC, a fim de remover todo açúcar residual. Posteriormente foi seco em estufa a 60ºC até a completa secagem e então a granulometria foi ajustada por peneiras série Tyler, com aberturas de 32, 48, 60, 100 e 150 mesh (#).

- Serragem

  A serragem foi moída em moinho de facas, o pó obtido foi lavado por três vezes consecutivas em água de torneira e por duas vezes com água destilada a 70ºC a fim de remover impurezas presentes, em seguida foram secas em estufa a 60ºC até a completa secagem. A fim de ajustar a granulometria pó obtido na cominuição, passou por peneiras série Tyler, com aberturas de 32, 48, 60, 100 e 150 mesh (#).

- Casca de Banana

  As Cascas de banana foram secas em estufa a 50ºC até que ficassem bem secas e rígidas. As cascas então foram quebradas manualmente em pedaços menores e levadas para serem trituradas em um liquidificador doméstico. Posteriormente, o pó obtido foi peneirado em uma peneira de 10# a fração retida foi descartada. O passante (-10) foi lavado com água destilada e secas em estufa a 50ºC.

Os demais adsorventes não passaram por pré tratamentos.

Posteriormente, preparou-se a solução de éter-amina, 50 $mg.L^{-1}$, pesando-se aproximadamente 0,05 g de éter-amina (25%éter- monoamina/ 75% éter-diamina), com pH em torno de 9,6.

Em seguida, 50 ml da solução foi vertida para diferentes erlenmeyers de 250ml contendo diferentes massas (0,05g à 2,5g) de cada material adsorvente. Posteriormente, os erlenmeyers foram postos sob agitação, em uma incubadora refrigerada com agitação TE 424 da TECNAL, variando o tempo entre 15; 30; 60 e 120 minutos. Após a agitação as amostras foram separadas por centrifugação a 3500rpm por 7min e o sobrenadante foi quantificado pelo método do Orange II determinando-se as concentrações finais por espectrofotometria na região do UV/Vis a 485nm.

Todos os testes foram realizados em triplicata e em temperatura controlada a 25ºC.

Como estudos preliminares de dessorção, utilizou-se HCl 1mol.L^{-1} para averiguar quais dos materiais testados eram capazes de dessorver a éter amina.

Após as análises de adsorção, o precipitado proveniente da centrifugação foi lavado por 5 vezes consecutivas com água destilada, transferido para um erlenmeyer de 250ml e levado para secar em estufa a 60°C, por 12 horas. Em seguida, após esfriar, adicionou-se 50ml de HCl 1mol.L^{-1} e então os erlenmeyers foram postos sob agitação constante de 200rpm, durante 120 minutos, com temperatura controlada de 25°C. Após a agitação as amostras foram separadas por centrifugação a 3500rpm por 7min e o sobrenadante foi quantificado pelo método do Orange II determinando-se as concentrações finais por espectrofotometria na região do UV/Vis a 485nm. Para os ensaios de dessorção, o branco utilizado na quantificação foi feito substituindo o analíto pelo ácido.

4.2.2.2 Caracterização dos Adsorventes

Após a determinação do melhor material adsorvente, em que se escolheu o bagaço de cana-de-açúcar e a serragem Angelim, realizaram-se os procedimentos para caracterização destes materiais.

a) Espectroscopia na região do infravermelho (IR)

A espectroscopia do infravermelho fornece informações quanto a estrutura de moléculas orgânicas e identifica os principais grupos funcionais.

Para o preparo das pastilhas utilizou-se 1mg da amostra misturada com 100mg de KBr. As amostras foram precisamente pesadas e maceradas em seguida foram secas em estufa à 100°C, após resfriamento preparou-se as pastilhas, para posterior leitura no espectrômetro

de infravermelho com transformada de Fourrier, modelo MB3000, ABB Bomem. Os espectros foram obtidos na faixa de 4000 – 400 cm^{-1}.

b) Área superficial especifica e porosidade (BET)

As análises de área superficial e porosidade foram realizadas no laboratório de Hidrometalurgia da Escola de Minas – UFOP. Foi utilizado o equipamento NOVA 1000, que faz uso do princípio da adsorção do gás nitrogênio pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller). A análise de área superficial especifica por BET permite determinar as características relacionadas à porosidade e geometria dos poros de materiais adsorventes.

c) Ponto de carga zero – PCZ

De acordo com a metodologia realizada por VALDÉS *et. al,* (2002) e TONUCCI, (2015), foi possível determinar o ponto de carga zero (PCZ) dos materiais adsorventes. Para tanto, utilizou-se uma solução de 0,1 M de nitrato de sódio ($NaNO_3$), a solução foi então dividida em três porções iguais e o pH foi ajustado para os valores de 3, 6 e 11, respectivamente. Para o ajuste do pH foram utilizadas soluções de ácido nítrico (HNO_3) e de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M. Em seguida, retirou-se sete alíquotas de 30ml de cada solução e adicionou-se diferentes quantidades de material adsorvente (0,1; 0,5; 0,75; 1,0; 1,25; 1,5 e 2,0 gramas) em cada erlenmeyer, resultando em 21 amostras. Posteriormente os erlenmeyers foram levados a mesa agitadora por 24 horas em agitação constante a 150rpm, à 25°C, a fim de alcançar o pH de equilíbrio. Ao final do processo, mediu-se o pH final das amostras, os resultados obtidos foram utilizados na construção de um gráfico pH *versus* porcentagem em massa do adsorvente e a determinação do PCZ foi feita definindo o ponto de convergência das três curvas.

4.2.3.3Massa e granulometria

A fim de determinar qual a quantidade de material adsorvente proporcionaria a máxima remoção de éter-amina, colocou-se 50ml da solução de éter-monoamina em contato com diferentes massas de cada material adsorvente. As massas variaram de 0,25 a 2,5 gramas para a serragem e de 0,5 a 2,5 para o bagaço de cana. Os erlenmeyers foram postos sob agitação a velocidade constante, de 200rpm, por 120 minutos, para que atingisse o equilíbrio de adsorção. Após a agitação, as amostras foram separadas por centrifugação a 3500rpm por

7min e o sobrenadante foi quantificado pelo método do Orange II determinando-se as concentrações finais por espectrofotometria na região do UV/Vis a 485nm.

A taxa de remoção foi calculada a partir da equação 24:

$$R(\%) = \frac{(C_i - C_f)x100}{C_i} \qquad \text{(Equação 24)}$$

Em que C_i e C_f, são a concentração inicial e final, respectivamente.

Para testar a influência da granulometria dos adsorventes no processo de adsorção, utilizou-se um procedimento análogo ao teste de massa, porém ao invés de variar a massa do adsorvente, que para este teste, permaneceu fixa em 1,5g, variou-se a granulometria dos materiais adsorventes em 32, 48, 60, 100 e 150 mesh.

4.2.3.4 Estudos do pH

Para investigar o efeito do pH na adsorção das éter-aminas pelo bagaço de cana e pela serragem Angelim, pesou-se 1,5g de cada material em erlenmeyers de 250ml e adicionou-se 50ml da solução de éter-monoamina 50 $mg.L^{-1}$, com o pH ajustado. O pH da solução de éter-monoamina foi ajustado entre 3 e 12 utilizando ácido acético e NaOH 1 mol/L. Os erlenmeyers foram mantidos sob agitação por 120 minutos. Após agitação, as amostras foram submetidas a uma centrifugação de 3500 rpm por 7 min para separação, o sobrenadante foi então quantificado pelo método do Orange II e determinado por espectrofotometria na região do UV/Vis a 485nm.

4.2.3.5 Estudos cinéticos

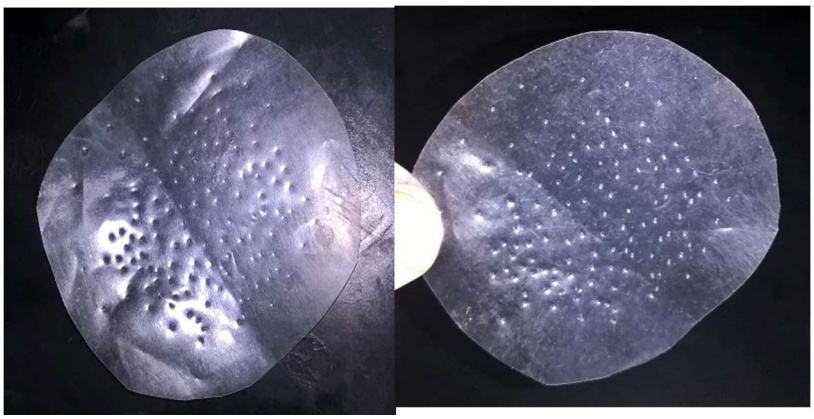
Os estudos cinéticos foram realizados pesando-se 1,5g dos materiais adsorventes em erlenmeyers de 250ml, em seguida foram adicionados 50ml da solução de éter monoamina nas concentrações de 10, 20, 40, 50, 60 e 75 $mg.L^{-1}$. A seguir os frascos erlenmeyers foram agitados, a velocidade constante de 200rpm a 25ºC, por diferentes intervalos de tempos (5,15,30,45,60,75,90,105 e 120 minutos). Posteriormente, as amostras em que se utilizou a serragem Angelim, foram separadas por centrifugação a 3500 rpm por 7 minutos e o sobrenadante foi quantificado pelo método do Orange II determinando-se as concentrações finais por espectrofotometria na região do UV/Vis a 485nm.

Para o bagaço de cana foi necessário realizar a filtração como método de separação da mistura. Adaptou-se um "saquinho de amostragem" de polietileno de baixa densidade (PEBD) como filtro. O "saquinho" foi recortado para que coubesse em um funil de Büncher e com o auxílio de uma agulha foram feitos vários furinhos para que fosse possível aproveita-lo como filtro, conforme ilustrado pela figura 6.

Foi necessária a adaptação de um filtro, visto que os filtros convencionais utilizados em laboratório absorviam parte da éter-amina, influenciando nos resultados finais.

Posteriormente, o filtrado foi quantificado pelo método do Orange II e sua concentração foi determinada por espectrofotômetro UV/Vis a 485nm.

Figura 6: Filtro de PEBD utilizado neste estudo.



FONTE: Próprio autor

Através das concentrações iniciais e finais e ao aplicar a equação 2, apresentada na seção 3.5.2. Tem-se a quantidade de éter-amina adsorvida (mg) por grama de material adsorvente no tempo t.

4.2.3.6 Isotermas de Adsorção

Para a determinação das isotermas de adsorção, realizaram-se os experimentos de adsorção variando-se a concentração inicial da solução de éter-monoamina e mantendo a massa dos materiais adsorventes constantes, 1,5g, bem como o pH da solução, que foi ajustado para aproximadamente 10. As concentrações utilizadas foram 10, 20, 40, 50, 60 e 75 $mg.L^{-1}$, o tempo de agitação também foi mantido constante em 30 minutos, utilizou-se 50 ml de solução. Após a agitação separou-se as fases por filtração, para este experimento utilizou-se o filtro de PEBD. Posteriormente o filtrado foi quantificado pelo método do Orange II e sua concentração foi determinada por espectrofotômetro UV/Vis a 485nm.

Através das concentrações iniciais e de equilíbrio e pela equação 2, do item 3.5.2, obtém a q_e, capacidade adsortiva da serragem.

Este experimento foi realizado nas temperaturas 25, 35, 45 e 55°C. Para esse ensaio realizou-se o controle de pH antes e posterior a adsorção afim de saber se ocorria troca iônica entre a solução e os adsorventes.

4.2.4 – Ensaios de dessorção

Após determinar os adsorventes a serem estudados, utilizou-se como eluente no processo dessortivo, o ácido acético 2 e 4mol.L^{-1} o ácido ascórbico 1mol.L^{-1} e o ácido cítrico 2mol.L^{-1}, com o intuito de escolher o melhor ácido a ser utilizado na dessorção.

Logo após a adsorção da éter-amina, como descrito anteriormente, em que se adicionou 50 ml da solução de éter-amina com concentração 50mg.L^{-1} em erlenmeyers contendo 1,5g de cada material adsorvente, em seguida os erlenmeyers foram postos sob agitação a 200rpm, durante 30 minutos, com temperatura controlada de 25° C e pH natural, próximo a 9,6. Após a agitação separou-se as fases por filtração, para este experimento utilizou-se o filtro de PEBD. Posteriormente, o filtrado foi quantificado pelo método do Orange II e sua concentração foi determinada por espectrofotômetro UV/Vis a 485nm.O sólido retido foi lavado por 5 vezes consecutivas com água destilada, transferido para um erlenmeyer de 250ml e levado para secar em estufa a 60°C, por 12 horas. Em seguida, após esfriar, adicionou-se 50ml de um dos eluentes ácidos (citados acima) e então os erlenmeyers foram postos sob agitação constante de 200rpm, durante 120 minutos, com temperatura controlada de 25°C. Após a agitação, separou-se as fases por filtração, para este experimento utilizou-se o filtro de PEBD. Posteriormente o filtrado foi quantificado pelo método do Orange II e sua concentração foi determinada por espectrofotômetro UV/Vis a 485nm. Para os ensaios de dessorção, o branco utilizado na quantificação foi feito substituindo o analíto pelo ácido.

Pela equação 25 é possível determinar a porcentagem de éter amina recuperada.

$$E(\%) = \frac{C_{f-des}}{C_{i-ads} - C_{f-ads}} x100 \qquad \text{(Equação 25)}$$

Em que $C_{i\text{-}ads}$ é a concentração inicial de éter-amina antes da adsorção, $C_{f\text{-}ads}$ é a concentração em equilíbrio após a adsorção e $C_{f\text{-}des}$ é a concentração final após o processo de dessorção.

Após a escolha do melhor eluente (ácido acético 4mol.L^{-1}), foram realizados estudos de regeneração do material adsorvente, em que após o ensaio descrito acima, o material adsorvente retido no filtro de Büncher foi lavado por 5 vezes consecutivas com água destilada, transferido para um erlenmeyer de 250ml e levado para secar em estufa a 60°C, por 12 horas, o processo de adsorção/dessorção foi repetido por mais 2 ciclos. A fim de verificar a regeneração e a possibilidade de uma nova adsorção.

Para os ensaios de dessorção houve a variação do tempo de dessorção para determinar o tempo de equilíbrio (15, 30, 60, 90 e 120 minutos). E análises variando o pH da adsorção para saber se o mesmo influenciava no processo inverso, dessorção.

4.2.5 – Estudos utilizando o efluente real de uma mineradora

Afim de se estudar o comportamento do processo de adsorção utilizando o efluente real da mineradora (matriz mais complexa contendo além da éter-amina, sílica, ferro e amido), realizou-se o processo análogo adsorção/dessorção descrito anteriormente. Porém, substituiu-se a solução de éter amina, por 50ml do rejeito.

Foram utilizados o rejeito da coluna de finos da SAMARCO, que se encontrava congelado há 5 anos no laboratório e, portanto, foi feita uma adição de 0,025g de monoamina em 500ml do resíduo, e o rejeito do espessador de uma outra grande mineradora do país.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

No apêndice 1 se encontram as curvas de calibração, utilizadas como referência para a determinação das concentrações das éter-aminas e da sílica, para este estudo.

Mediante a Lei de Lambert Beer, as concentrações foram determinadas através da equação da reta de cada curva, assumindo o formato Y = A + BX, em que Y é a absorbância obtida pelo espectrofotômetro e X à concentração. A e B são coeficientes linear e angular, respectivamente.

5.1 –Estudos de separação física

5.1.1 – Análise granulométrica do resíduo da flotação de minério de ferro

Foi feita a análise granulométrica do resíduo de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1: Análise Granulométrica do resíduo de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO

Mesh	Micrometros (µm)	Massa do resíduo (g)	Porcentagem retida simples (%)	Porcentagem Acumulada (%)
100	149	2,13	4,37	4,37
150	106	4,43	9,09	13,5
200	74	12,4	25,4	38,9
270	53	7,84	16,1	55,0
325	44	4,23	8,68	63,6
400	37	4,42	9,07	72,7
Fundo	-	13,3	27,3	100,0

FONTE: Próprio autor

O principal constituinte do rejeito de flotação de minério de ferro é a sílica. A análise granulométrica mostra que 36% do resíduo apresenta granulometria inferior a 44 µm. Assim é importante saber se está grande quantidade de finos tenderá ou não a ficar em suspensão. No estudo do processo de reciclagem das éter-aminas, presentes na água do rejeito, a presença de finos de sílica pode inviabilizar tal processo.

5.1.2– Testes de sedimentação

Para analisar a tendência de sedimentação da sílica foram realizados testes de sedimentação de amostras de quartzo em água em diferentes granulometrias (200, 325, 400 mesh e o fundo) com o objetivo de saber em qual granulometria a sílica tenderia a ficar em suspensão. Assim foi observado que quanto menor a granulometria maior era o tempo de sedimentação, isto é, as amostras e 200 e 325 mesh ficaram em suspensão por apenas 5 minutos enquanto que as e 400 mesh e o fundo ficaram por 10 minutos.

Os testes de sedimentação com a solução de sílica a 2000 $mg.L^{-1}$ (400 mesh), apresentou, após 24 horas, que apenas0,40 ml tinha sedimentado, e que parte da sílica ainda permaneceu em suspensão.

Os resultados para os testes de sedimentação com a água de alimentação do espessador de rejeitos, foram que, após 24 horas havia sedimentado cerca de 0,6 ml, havendo ainda sólidos em suspensão (Figura 7). A cor do rejeito é devido a presença de minério de

ferro junto à sílica. Em função dos testes de sedimentação da sílica e da fração de finos do resíduo de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO, é de se prever que apenas um processo físico não será capaz de separar a água com a éter-amina do resíduo.

Figura 7: Partículas de sílica em suspensão para água de alimentação do espessador

FONTE: Próprio autor

5.1.3 – Testes de separação de amina da sílica

A tabela 2 apresenta os valores da quantificação da éter-amina contida em uma solução sintética contendo 40 e 2000mg.L^{-1}, respectivamente, de éter-amina e sílica (-44 +37µm) antes e após a centrifugação. O objetivo deste teste era estudar se havia interferência da sílica na quantificação da éter-amina e se a mesma estava arrastando éter-amina para o resíduo sedimentado na centrifugação.

Tabela 2: Quantificação de monoamina em uma solução de sílica

Antes da centrifugação	**Concentração (mg/L)**	**Após a centrifugação**	**Concentração (mg/L)**
	40,32		40,39
	40,08		38,56
	39,87		37,82
Média:	40,09 ± 0,03	Média:	38,92 ± 1,32

FONTE: Próprio autor

Pelos resultados apresentados, pode-se observar que a sílica não interfere na quantificação e dentro dos erros experimentais não há arraste da éter-amina durante a centrifugação.

Foi também realizado o mesmo estudo com amostra de água de alimentação do espessador de rejeitos da SAMARCO. Para tal estudo foi necessário adicionar uma alíquota de monoamina na amostra, a fim de ajustar a sua concentração, visto que a amostra se encontrava armazenada há cinco anos no laboratório de tratamento de resíduos, e a éter-amina se degrada com o passar do tempo.

Após a adição de monoamina na água de alimentação do espessador de rejeitos, a concentração foi ajustada para aproximadamente 100 $mg.L^{-1}$, procedeu-se com o procedimento de quantificação da éter-amina, antes e após a centrifugação. Os valores são apresentados na tabela 3. Os resultados mostram que, dentro do erro experimental, aparentemente a centrifugação está reduzindo o teor de éter-amina na solução em torno de 10%. Esta redução no teor de amina só poderia ser explicada pelos outros constituintes presentes no resíduo, ou pela fração mais fina da sílica, que se ligou preferencialmente a éter-amina, ao invés do corante, no processo de quantificação.

Tabela 3: Quantificação de monoamina adicionada a água de alimentação do espessador de rejeitos

Antes da centrifugação	**Concentração ($mg.L^{-1}$)**	**Após a centrifugação**	**Concentração ($mg.L^{-1}$)**
	92,10		81,72
	84,15		74,22
	86,50		77,60
Média:	87,58 ± 4,08	Média:	77,85 ± 3,75

FONTE: Próprio autor

Os testes de floculação da solução de 40 $mg.L^{-1}$ de sílica com granulometria -325+400 mesh (-44 +37 µm) e0,1 g do floculante TANFLOC, com controle de pH e tempo de agitação 20 minutos, indicam a ocorrência da floculação. Foi feita a medida da turbidez antes do início da floculação e após 24 horas, tempo em que ocorreu a floculação. Após esse tempo a solução foi filtrada e a turbidez novamente medida. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4. Verifica-se, que no pH = 7,58, a turbidez depois de 24 horas foi para zero, indicando que todo o material em suspensão floculou, deixando a solução transparente, ou seja, é possível flocular a sílica utilizando o TANFLOC.

Tabela 4: Medidas de turbidez – solução sintética

Amostra	pH	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)
Solução de sílica	3,20	20,65	14,95
	7,58	71,00	0,00
40 mg.L^{-1}	10,07	160,00	0,91

FONTE: Próprio autor

As medidas de turbidez para os testes de floculação da água de alimentação do espessador de rejeitos e da coluna de finos, com 0,1 g do floculante TANFLOC, estão apresentados na tabela 5. Observa-se que no pH próximo a 7, para essas duas amostras, a turbidez depois de 24 horas foi para praticamente zero. O que mostra que o TANFLOC também é capaz de flocular, em pH próximo a 7, a sílica presente no rejeito da mineração (matriz mais complexa).

Tabela 5: Medidas de turbidez para a água de alimentação de rejeitos e da coluna de finos.

Amostra	pH	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)
Água de alimentação do espessador de rejeitos	7,55	90,00	0,30
Água de alimentação do espessador de rejeitos	10,03	137,00	27,53
Coluna de finos	7,57	474,00	0,00
Coluna de finos	10,02	273,00	42,88

FONTE: Próprio autor

A Tabela 6, apresenta os resultados para a solução de éter-amina 40 mg.L^{-1} e para solução de sílica com éter-amina 40 mg.L^{-1}. Sendo que nos testes, com apenas a solução de éter-amina, em pH=7, houve uma eficiente floculação (turbidez final igual a 3,78 NTU), mas observa-se que a éter-amina floculou, pois, a concentração diminuiu em aproximadamente 50%. No pH=10 também é possível perceber uma eficiente floculação ao se comparar a turbidez inicial e final das amostras, porém observa-se também que a éter-amina foi arrastada junto com a sílica no processo de floculação, já que sua concentração final diminuiu em 95%. O mesmo ocorre nas amostras em que se tinha uma mistura de éter-amina e sílica. Porém, neste caso a eficiência da floculação em pH 10 é maior do que no caso anterior.

Tabela 6: Teste de separação de amina da sílica- Medida de turbidez e teor de éter-amina

Amostra	pH	Concentração inicial da éter-amina ($mg.L^{-1}$)	Turbidez inicial (NTU)	Turbidez final (NTU)	Concentração final da éter-amina ($mg.L^{-1}$)
Solução de éter-amina*	7,00	40,61	37,4	3,78	25,61
Solução de éter-amina*	10,03	40,61	283	7,53	2,59
Solução de sílica com éter-amina**	7,01	39,87	164	34,2	23,43
Solução de sílica com éter-amina**	10,03	39,87	288	6,57	1,01

*solução de éter-amina (40mg/L). ** solução de sílica (40 mg/L) _ éter-amina (40mg/L). FONTE: Próprio autor

Segundo BASTIELI (2007) o potencial zeta, que avalia a carga superficial, do quartzo em pH=10 é de -60 mV enquanto em pH=7 é de -45 mV, portanto, em pH próximo a 10 a superfície do quartzo é altamente negativa. Já para o TANFLOC em pH próximo a 7 a presença de cargas positivas é mais predominante. De acordo com a TANAC, empresa fabricante do TANFLOC, e a ROSELET *et. al* (2016), em pH mais elevados ocorre a diminuição do potencial zeta do TANFLOC. Logo, a floculação é favorável tanto em pH 7 quanto em pH 10 pois, à medida que diminui as cargas positivas do TANFLOC, aumenta as cargas negativas da sílica.

A éter-amina quando hidrolisada em pH próximo a 10 tem sua forma iônica em equilíbrio com sua forma molecular, portanto, a afinidade da mesma pela superfície negativa da sílica é maior. Acredita-se que neste pH a éter-amina interage de forma efetiva com a sílica que em contrapartida interage com a superfície positiva do TANFLOC, o que faz com que a éter-amina flocule junto com a sílica.

Os resultados apresentados na tabela 4 mostram que o TANFLOC não é capaz de flocular somente a sílica. Independente do pH, 7 ou 10, a presença da éter-amina interfere no processo de floculação da sílica.

Portanto, apenas um processo físico não será capaz de separar a sílica do rejeito de flotação do minério de ferro, sem que não tenha éter amina presente, o que inviabiliza o uso do floculante.

5.2Estudos de adsorção

5.2.1 – Determinação do melhor adsorvente

Os materiais adsorventes, que foram testados, foram escolhidos devido à capacidade adsortiva dos mesmos em adsorver alguns corantes catiônicos e cátions de metais pesados (PIRETE *et. al* 2011; GUSMÃO 2014; CRUZ, 2009; CRINI, 2006 e ASSIS, 2012). Como a éter-amina na presença de água se hidrolisa em sua forma molecular e iônica, sendo um coletor catiônico na flotação de minério de ferro, a mesma poderia assumir uma afinidade com os materiais adsorventes de forma semelhante.

A tabela 7 apresenta os melhores valores encontrados nos ensaios de determinação do adsorvente. Os ensaios foram realizados variando as massas de cada material de 0,05 a 2,5g; e variando o tempo de 15, 30, 60 e 120 minutos. Os resultados apresentados na tabela são aqueles em que a massa e o tempo de contato permitiram a máxima remoção.

Tabela 7: Melhores valores de remoção para cada material adsorvente utilizado

Material	C_i ($mg.L^{-1}$)	Massa (g)	Tempo de contato (min)	C_e ($mg.L^{-1}$)	Remoção (%)	q_e ($mg.g^{-1}$)
Bagaço de cana	41,1	1,00	120,0	2,06	95,0	1,99
Serragem Angelim	41,8	1,50	120,0	0,75*	98,2	1,37
Serragem Pinus	41,8	1,00	120,0	1,21	97,0	1,99
Casca de banana	24,1	1,50	120,0	3,04	87,4	0,70
QBPM	31,9	1,00	120,0	8,57	73,2	1,17
RDM	19,2	2,50	120,0	0,12*	99,4	0,38
Resíduo de alumina	29,1	0,05	30,0	-	-	-
CAP	45,5	0,10	15,0	0,68*	98,5	22,4
CAG	45,5	1,00	60,0	1,81	96,0	2,18
BCQM	51,9	0,01	120,0	6,26	87,9	228,3

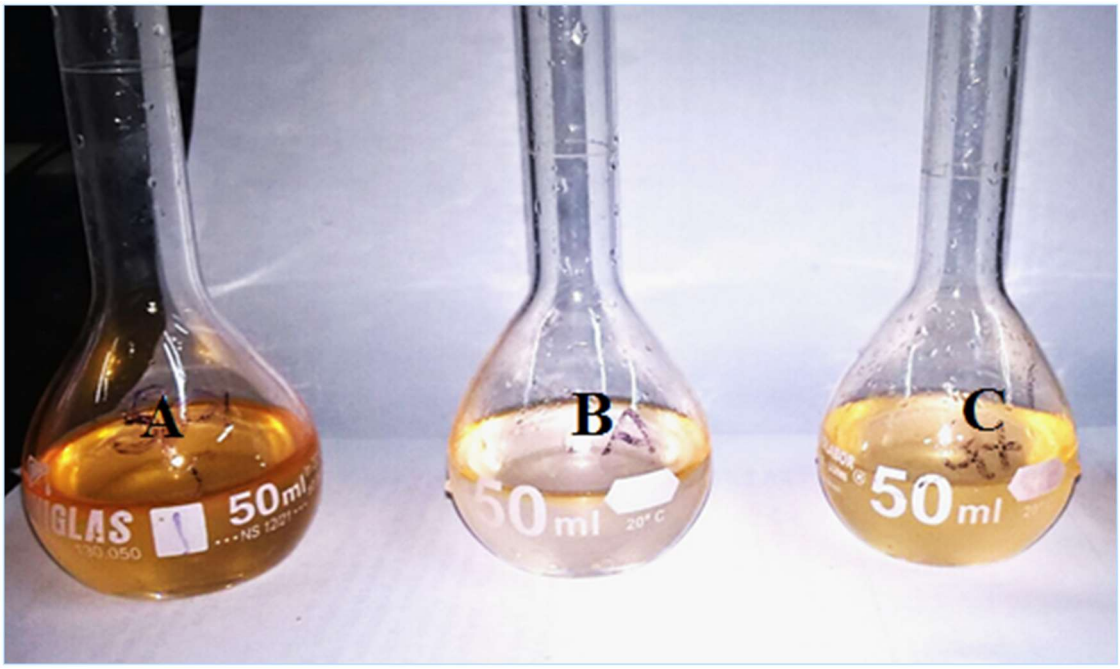
C_i = Concentração inicial; C_e = Concentração de equilíbrio; q_e = capacidade adsortiva; QBPM = Quitosana de baixo peso molécula; RDM = Resíduo de minério de Manganês; CAP = Carvão Ativado em pó; CAG = Carvão ativado granular; BCQM = Bagaço de cana quimicamente modificado. * abaixo do limite de detecção do método ($1mg.L^{-1}$). FONTE: Próprio autor

Para este estudo buscavam-se materiais adsorventes com capacidade de remoção acima de 80%. Portanto, de acordo com a Tabela 5 todos os materiais adsorventes possuem remoção acima de 80% em determinado tempo e massa. Logo, para a escolha dos adsorventes que seriam utilizados neste estudo, observou-se a relação custo/benefício, a obtenção, a facilidade de manuseio e a possibilidade em dessorver o analíto, já que o objetivo inicial do trabalho é reciclar a éter-amina.

Os ensaios de dessorção, utilizando HCl como eluente, produziram valores de absorbância questionáveis, já que a solução aquosa de HCl, na extração liquido-liquido, não se separa completamente da fase orgânica. Isto dificulta a leitura no espectrofotômetro, o mesmo demora a estabilizar já que pequenas bolhas de água se formam na cubeta. Para tanto, recorreu-se ao método visual para confirmar qual sistema conseguiu dessorver a éter-amina. Visto que quanto maior a concentração de éter-amina, maior a intensidade da cor da fase orgânica, pela aplicação da Lei de Lambert Beer (em que a absorbância é diretamente proporcional à concentração, $A = \varepsilon bc$). (PAVIA *et. al*, 2015)

Pela figura 8 é possível ilustrar a variação de cor. A ilustração mostra a intensidade de cor para a serragem Angelim, carvão em pó e quitosana, respectivamente. As figuras dos demais resultados não serão apresentadas, pela proximidade das cores à olho nu.

Figura 8: Variação da cor da fase orgânica após o processo de dessorção. (A) Serragem Angelim, (B) Carvão ativado em pó, (C) Quitosana.



FONTE: Próprio autor

Apenas a Serragem Angelim, o bagaço de cana *in natura* e a casca de banana apresentaram uma coloração intensa (semelhante à figura 8-A) após a dessorção. Os demais materiais não dessorveram bem a éter-amina.

Visto que o objetivo deste trabalho é reciclar a éter-amina, a capacidade de dessorve-la é essencial para que se cumprisse o objetivo proposto. Portanto, dentre os três materiais que apresentaram coloração intensa após a dessorção, escolheu-se como objeto de estudo o bagaço de cana *in natura* e a serragem Angelim, que apesar da baixa capacidade adsortiva, devido à grande quantidade de material necessária, o fato deles terem dessorvido a éter amina contribuem de forma mais significativa com o objetivo deste trabalho.

A escolha de não se utilizar a casca de banana, mesmo com sua fácil obtenção e baixo custo, foi à dificuldade de manuseio. A casca de banana além de liberar uma coloração escura que pode interferir na leitura fotométrica das amostras, forma uma película que dificulta a separação da fase líquida e sólida, seja por centrifugação ou filtração. Tornando o processo lento por exigir mais de uma etapa de separação.

O resíduo de alumina foi descartado devido a sua granulometria muito fina que não permitiu a separação eficiente das fases sólido-líquido o que interferia na determinação da concentração final de equilíbrio já que a leitura em espectrofotômetro não se estabilizava.

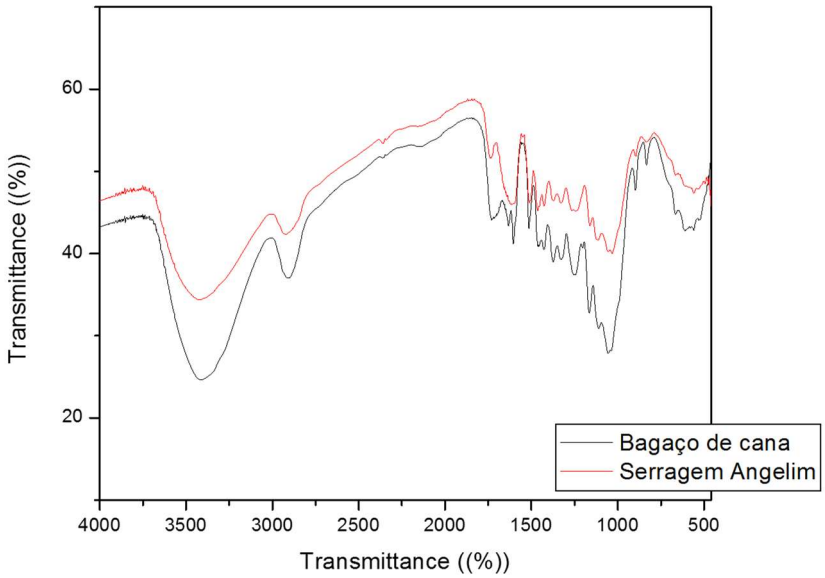
5.2.2 Caracterização dos materiais adsorventes

Após a escolha dos materiais, serragem Angelim e bagaço de cana de açúcar realizou-se a caracterização destes materiais, em que os resultados obtidos se encontram abaixo:

a) Espectroscopia na região do infravermelho

A espectrometria na região do infravermelho é utilizada para identificar os principais grupos funcionais de uma amostra. Na figura 9 se encontra os espectros de infravermelho para o bagaço de cana e para a serragem angelim.

Figura 9: Espectros de infravermelho para a serragem e bagaço de cana



FONTE: Próprio autor

Os resultados obtidos estão de acordo com os encontrados na literatura (BRANDÃO, 2014 e PAVIA *et. al.* 2015). Observa-se que para os dois materiais, uma banda larga na região de 3400 cm^{-1}que indica a existência de um grupo O-H, presente na celulose das amostras. Um pico em 2900 cm^{-1} que está relacionado ao estiramento do grupo C-H. A banda em 1700 cm^{-1} está relacionada aos grupos carboxílicos, é característica da carbonila C=O de cetona, aldeídos e éster da lignina e da hemicelulose. O pico em 1430 cm^{-1} indica dobramento CH_2, da celulose e o pico em 1370 cm^{-1} é decorrente a ligação C-H polissacarídeo. As bandas, 1050cm^{-1}, 1250 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} são relativas às vibrações C-O que se estendem aos éteres e álcoois, da lignina no bagaço de cana. E por último o pico em 890 cm^{-1} é relativo a C-H aromático da lignina.

b) Área superficial e porosidade (BET)

A tabela 8 apresenta os resultados obtidos para as análises de área superficial e porosidade, para o bagaço de cana e para a serragem.

Tabela 8: Valores para área superficial e porosidade

	Bagaço de Cana	Serragem Angelim
Densidade (g/cm^3)	1,21	1,32
Superfície Específica BET (m^2/g)	1,65	1,59
Volume de Microporos (cm^3/g)	0,001	0,001
Área de Microporos (m^2/g)	2,47	2,17
Tamanho médio dos Microporos (Å)	35,1	35,1
Volume Total de Poros (cm^3/g)	0,00211	0,0024
Diâmetro Máximo dos Poros (Å)	619,9	403,7
Diâmetro Médio dos Poros (Å)	25,7	30,1

FONTE: Próprio autor

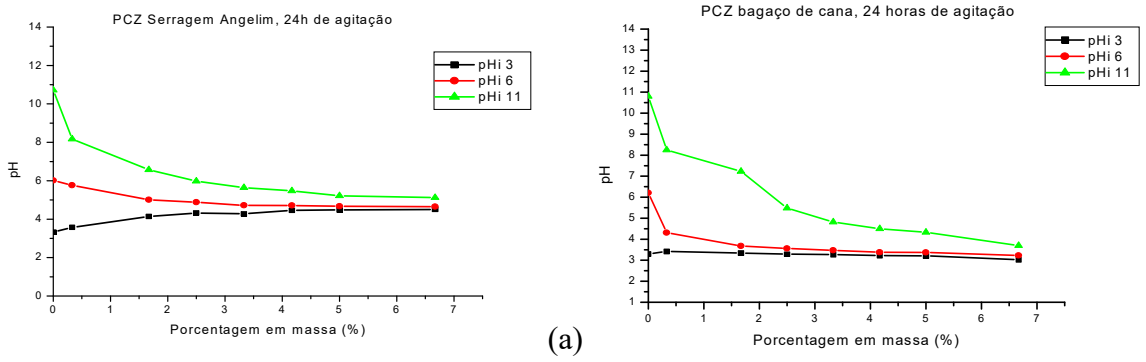
Tanto a serragem Angelim, quanto o bagaço de cana possuem uma estrutura rica em mesoporos, visto que o diâmetro médio é maior que 20 Å, e possuem baixa área superficial especifica o que leva à uma baixa capacidade adsortiva, já que o acesso aos os sítios internos de adsorção são limitados. (MONTEIRO, 2011)

c) Ponto de carga zero - PCZ

O ponto de carga zero é interpretado como o pH na qual a partícula apresenta carga superficial igual a zero. Em valores acima do PCZ tem-se um balanço liquido de cargas negativas no material adsorvente estudado, em contrapartida valores abaixo do PCZ sugerem um balanço de cargas positivas no material. (GUSMÃO, 2011).

A figura 10, apresenta os gráficos obtidos na determinação do ponto de carga zero (PCZ) para a serragem Angelim e bagaço de cana de açúcar, respectivamente.

Figura 10: Curva de pH *versus* porcentagem em massa de adsorvente, na determinação do PCZ. (a) Serragem Angelim, (b) Bagaço de cana



FONTE: Próprio autor

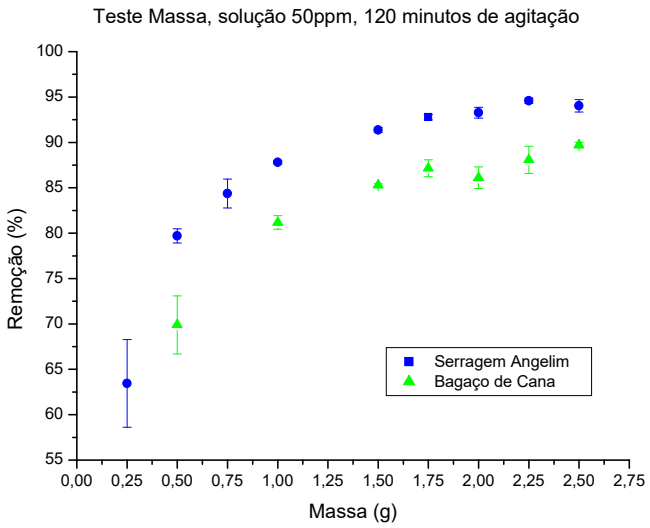
O PCZ é determinado através do ponto de convergência das três curvas presentes na figura 10.Os valores de PCZ para a serragem Angelim e para o bagaço de cana são, respectivamente, 4,7±0,3 e 3,3±0,3. Os materiais adsorventes utilizados neste estudo possuem caráter ácido. Como a solução de éter-amina possui pH próximo a 9,5, tem-se que os materiais possuem valores de pH menores que o adsorvato e, portanto, apresentam carga superficial negativa em suas superfícies.

5.2.3 Massa e granulometria

Para prosseguir com os testes de adsorção, primeiro determinou-se a massa de adsorvente que apresentaria maior remoção, a fim de economizar material.

A figura 11, apresenta os valores de remoção para o bagaço de cana e a serragem Angelim, em solução de éter-amina 50 $mg.L^{-1}$, de acordo com a massa de adsorvente utilizado.

Figura 11: Resultados de massa de adsorvente e porcentagem de remoção



FONTE: Próprio autor

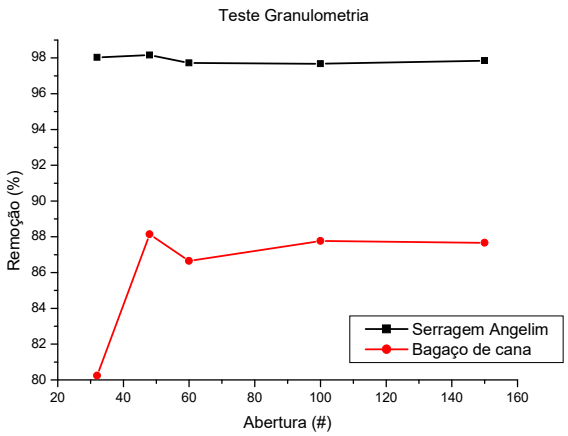
Através da figura 11, é possível observar que a partir de 1,5g de material adsorvente a porcentagem de remoção de éter-amina não sofre alterações significativas, tanto para o bagaço de cana quanto para a serragem Angelim. Portanto, adotou-se a massa de 1,5g para a realização dos demais experimentos.

De acordo com a figura 12, observa-se que para a serragem Angelim não há variação significativa nas granulometrias do adsorvente, logo para os demais ensaios utilizou-se a serragem Angelim com granulometria <-32 mesh (<-500µm).

Já para o bagaço de cana é possível observar que granulometria acima de 48 mesh a remoção de éter-amina diminui. Porém, pela melhor facilidade de manuseio, para os demais ensaios utilizou-se o bagaço de cana em granulometrias<60 mesh (<250µm).

A figura 12 apresenta os valores de remoção da éter-amina em função da granulometria do adsorvente.

Figura 12: Porcentagem de remoção da éter-amina em função da granulometria

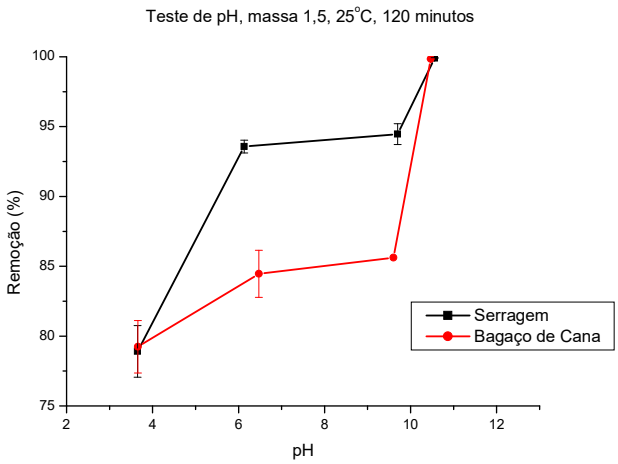


FONTE: Próprio autor

5.2.4 Influência do pH

A figura 13 apresenta a porcentagem de remoção da éter-amina à medida que se varia o pH da solução. Para tanto adotou-se pHs entre 3 e 10, mantendo a massa de 1,5g constante e a concentração de éter-amina em 50 $mg.L^{-1}$, a solução permaneceu em contato com o adsorvente por 120 minutos a fim de garantir o equilíbrio de adsorção.

Figura 13: Influência do pH da solução de éter-amina em relação à porcentagem de remoção



FONTE: Próprio autor

Em soluções aquosas as éter-aminas possuem sua porção polar polarizada de acordo com a equação 1. Em pH entre 9,5 e 10 as formas iônicas e moleculares se encontram em equilíbrio, o que favorece a adsorção da éter-amina pela sílica. GUSMÃO (2011) e MAGRIOTIS *et. al.* (2010) estudaram a influência do pH na adsorção de éter aminas para bagaço de cana quimicamente modificado com anidridosuccínico e dianidrido de EDTA e caulinita rosa, respectivamente, e também obtiveram o pH 10 como pH ideal de adsorção.

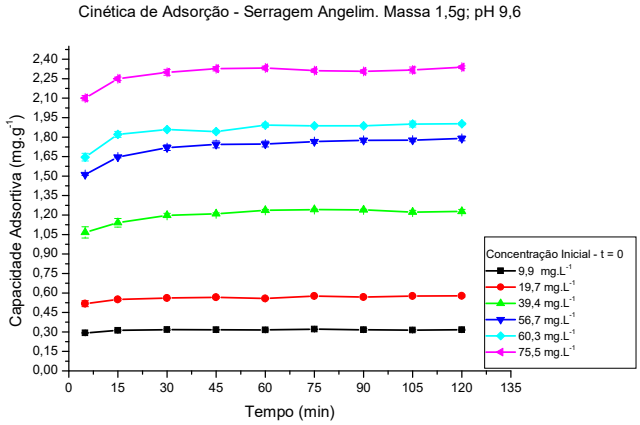
Os Estudos de pH_{PZC} mostraram que tanto a serragem Angelim, quanto o bagaço de cana possuem caráter ácido e por apresentarem pHs menores que a solução de éter-amina tem-se que a carga superficial, desses materiais, é negativa. O que favorece a interação entre os materiais adsorventes e a éter-amina, já que a mesma, em solução aquosa em pH entre 9,5 e 10, apresenta um caráter catiônico em equilíbrio com sua forma molecular.

Nos demais ensaios utilizou-se a solução em pHs entre 9 e 10, pois está é a faixa que se encontra o efluente real após a flotação do minério de ferro, nas mineradoras.

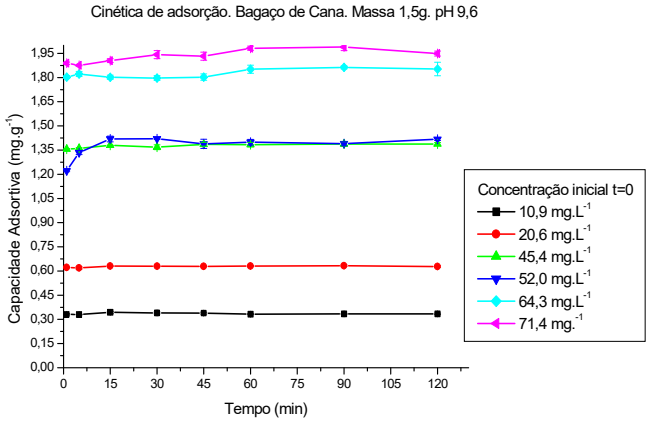
5.2.5 Cinética de adsorção

A figura 14 apresenta os valores de capacidade adsortiva da serragem Angelim e do bagaço de cana em função do tempo de contato. Para este teste manteve-se constante o pH da solução (aproximadamente 9,6), a massa da serragem 1,5g e a temperatura a 25ºC, o tempo variou de 0 a 120 minutos e o teste foi feito para várias concentrações.

Figura 14: Cinética de adsorção de éter-amina em Serragem Angelim (a) e Bagaço de cana (b) em função do tempo



(a)



(b)

FONTE: Próprio autor

Pela figura 14, é possível observar, para a serragem, que o tempo de equilíbrio é alcançado em aproximadamente 15 minutos de contato, não havendo mudanças significativas na quantidade de éter-amina adsorvida depois deste tempo, para as concentrações mais baixas, entre 10 e 20 $mg.L^{-1}$. Já para as concentrações acima de 39, 4$mg.L^{-1}$ o tempo de equilíbrio é alcançado em 30 minutos, após este tempo a capacidade adsortiva permanece constante.

Já para o bagaço de cana, observa-se que já no primeiro minuto de contato o equilíbrio é alcançado, exceto para a concentração de 52,0 $mg.L^{-1}$ em que a capacidade adsortiva permanece constante após 15 minutos de contato.

Para os demais estudos será adotado o tempo de 30 minutos, onde o equilíbrio é garantido para os dois materiais em todas as faixas de concentração.

A fim de investigar o mecanismo de adsorção, utilizou-se os modelos cinéticos de pseudo primeira ordem (PsPO), pseudo segunda ordem (PsSO) e Equação de Elovich. A

partir dos dados q_t e q_e obtidos experimentalmente foi possível estudar o processo cinético para as amostras de serragem Angelim e bagaço de cana, através das equações linearizadas.

Ao se ajustar os dados cinéticos, obtidos experimentalmente, obteve-se o ajuste linear representado nas figuras 15 e 16, para a serragem Angelim e bagaço de cana, respectivamente. Os resultados apresentados são para a concentração de aproximadamente 10mg.L^{-1}, a fim de ilustrar o comportamento linear dos materiais. Os resultados para as demais concentrações se encontram no apêndice 2. A equação de Elovich não se ajustou aos dados e, portanto, seus resultados não serão apresentados.

Figura 15: Modelos cinéticos linearizados, (a) Pseudo Primeira Ordem. (b) Pseudo Segunda Ordem, para a serragem Angelim

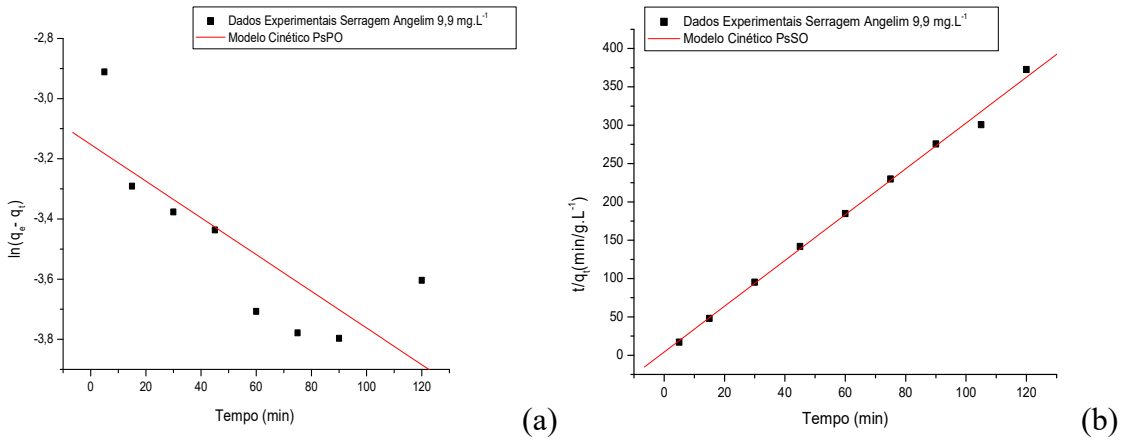
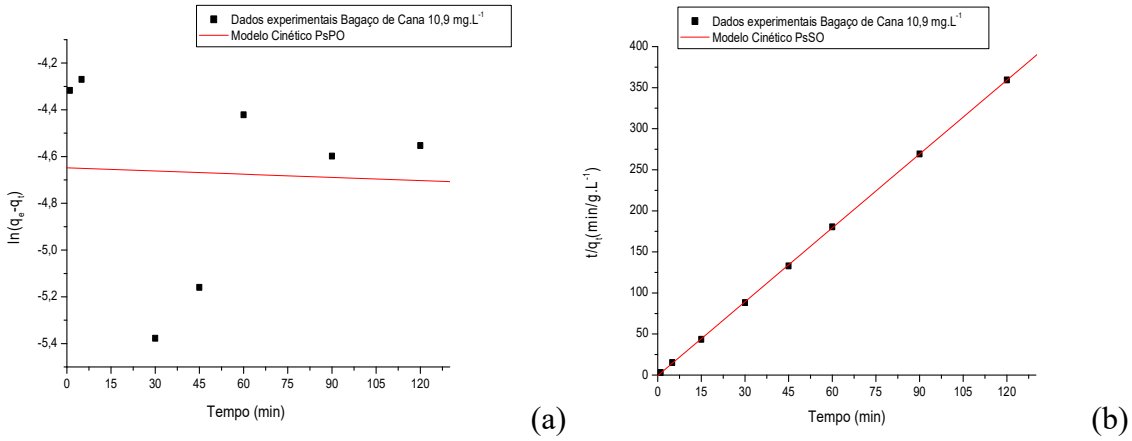


Figura 16: Modelos cinéticos linearizados, (a) Pseudo Primeira Ordem. (b) Pseudo Segunda Ordem para o bagaço de cana



FONTE: Próprio autor

As Tabelas 9 e 10 apresentam os parâmetros cinéticos obtidos, a partir dos modelos estudados, para a serragem Angelim e para o bagaço de cana, respectivamente, em diferentes concentrações.

Tabela 9: Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos PPO e PSO, para a serragem Angelim

Serragem Angelim				
Concentração ($mg.L^{-1}$)	$Q_{e, exp.}$ ($mg.g^{-1}$)	Parâmetros	PsPO	PsSO
9,9	0,349	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,043	0,335
		k^*	0,006	2,12
		R^2	0,796	0,998
19,7	0,635	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,031	0,627
		k^*	0,012	6,49
		R^2	0,829	0,999
39,4	1,235	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,076	1,23
		k^*	0,014	0,732
		R^2	0,860	0,999
56,7	1,639	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,223	1,66
		k^*	0,047	0,506
		R^2	0,949	0,999
60,3	1,903	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,207	1,92
		k^*	0,038	0,521
		R^2	0,920	0,999
75,5	2,339	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,086	2,34
		k^*	0,019	0,859
		R^2	0,590	0,999

*= k_1(min^{-1}) para o modelo PsPO e k($g.mg^{-1}.min^{-1}$) para PsSO

FONTE: Próprio autor

Tabela 10: Parâmetros obtidos a partir dos modelos cinéticos PPO e PSO para o bagaço de cana.

Bagaço de Cana				
Concentração ($mg.L^{-1}$)	$Q_{e, exp.}$ ($mg.g^{-1}$)	Parâmetros	PsPO	PsSO
10,9	0,344	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,010	0,333
		k^*	$4,52E^{-4}$	12,28
		R^2	0,046	0,999
20,6	0,633	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,013	0,626
		k^*	0,009	26,02
		R^2	0,451	0,999
45,4	1,388	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,028	1,39
		k^*	0,039	4,75
		R^2	0,934	0,999
52,0	1,420	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,035	1,41
		k^*	0,014	3,25
		R^2	0,320	0,999
64,3	1,863	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,067	1,86
		k^*	0,016	1,11
		R^2	0,804	0,999
71,4	1,989	$q_{e, cálc.}$ ($mg.g^{-1}$)	0,080	1,97
		k^*	0,012	2,43
		R^2	0,536	0,999

$K^* = k_1(min^{-1})$ para o modelo PsPO e $k_2(g.mg^{-1}.min^{-1})$ para PsSO

FONTE: Próprio autor

De acordo com os parâmetros calculados a partir dos modelos de PsPO e PsSO tem-se que o modelo de Pseudo segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados obtidos experimentalmente. Visto que o coeficiente de correlação linear, para este modelo, é mais próximo a 1 unidade (superiores a 0,99), para todas as concentrações analisadas, tanto para a serragem Angelim quanto para o bagaço de cana. É possível observar também que o valor de

$q_{e,cálc,}$ para o modelo PsSO está mais próximo aos valores de q_e encontrados experimentalmente o que evidencia que o modelo cinético de pseudo segunda ordem é o que melhor se ajusta aos dados experimentais. MAGRIOTIS *et. al* (2010) e GUSMÃO (2011) também obtiveram o modelo cinético de Pseudo Segunda ordem como o melhor modelo para a adsorção de éter-amina em caulinita rosa e bagaço de cana quimicamente modificado, respectivamente.

O modelo cinético de pseudo segunda ordem pressupõe a ocorrência de uma adsorção química, envolvendo troca ou doação de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente. (TONUCCI, 2014).

5.2.6 Isotermas de Adsorção e parâmetros termodinâmicos

Os ensaios para determinar as isotermas de adsorção para a éter-amina foram feitos nas melhores condições experimentais, descritas nos itens anteriores. Variaram-se as concentrações iniciais de éter-amina e manteve-se constante o pH 10, o tempo de agitação 30 minutos, e a massa 1,5g de adsorvente. Para determinação dos parâmetros termodinâmicos, a análise foi repetida em diferentes temperaturas 25, 35, 45, e 55°C.

Para verificar qual modelo melhor se ajustou aos dados, fui utilizado, além do coeficiente de correlação (R^2), foi calculado o desvio médio relativo (DMR) (%), de acordo com a equação 26:

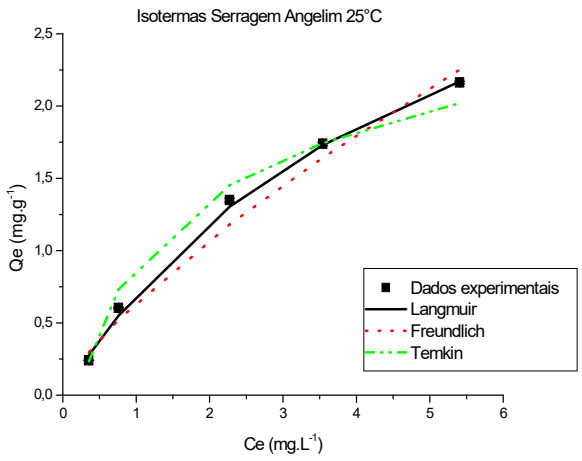
$$\mathrm{DMR} = \sum_{i=1}^{n} \frac{|q_i^{calc} - q_i^{e}|/q_i^{e}}{N_p} x10 \qquad \text{(Equação 26)}$$

Em que q^{calc} e q^{e} são, respectivamente, a capacidade adsortiva calculada pelo modelo e a capacidade adsortiva obtida experimentalmente. E N é o nímero de pontos experimentais. Quanto menor o valor de DMR, melhor é o modelo quando combinado com valores de R^2 próximos a 1(BRANDÃO,2014).

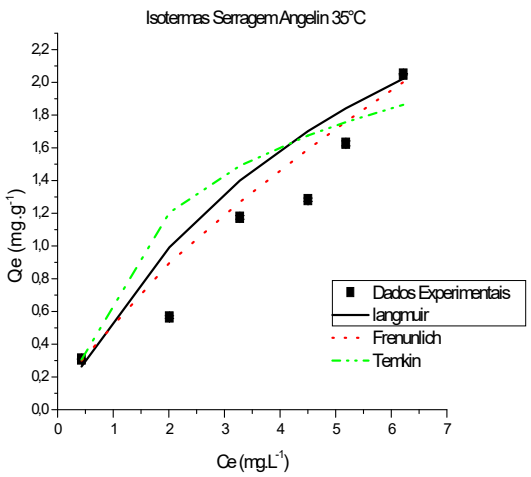
As figuras 17 e 18 apresentam as isotermas não linearizadas, obtidas experimentalmente. Para a serragem angelim e para o bagaço de cana, respectivamente.

Figura 17: Isotermas não linearizadas para a serragem angelim, (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C e (d) 55°C

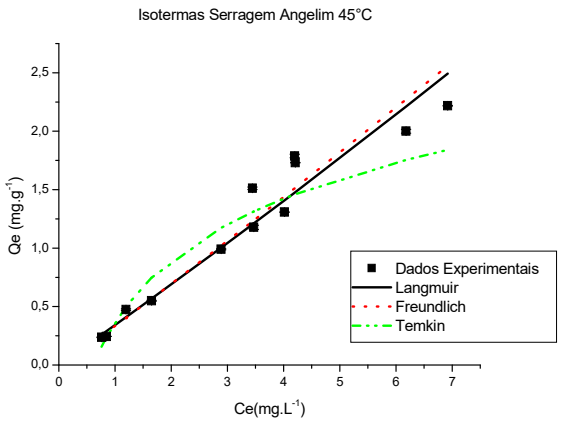
(a)



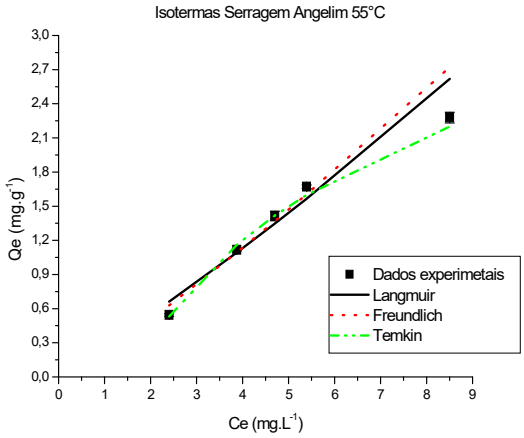
(b)



(c)



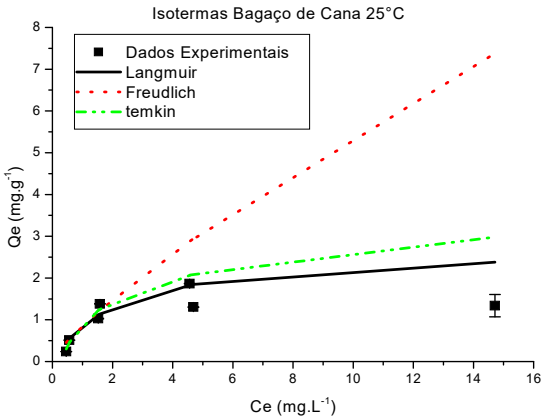
(d)



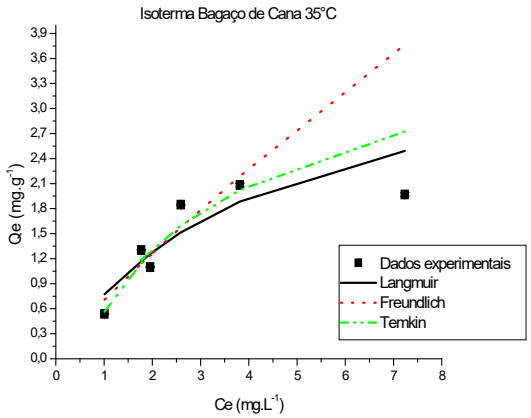
FONTE: Próprio autor

Figura 18: Isotermas não linearizadas para o bagaço de cana, (a) 25°C; (b) 35°C; (c) 45°C e (d) 55°C

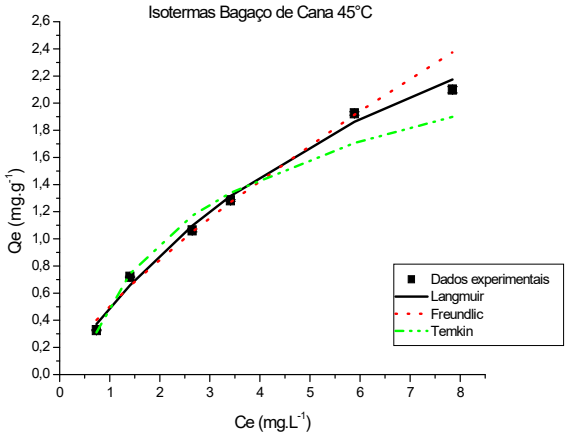
(a)



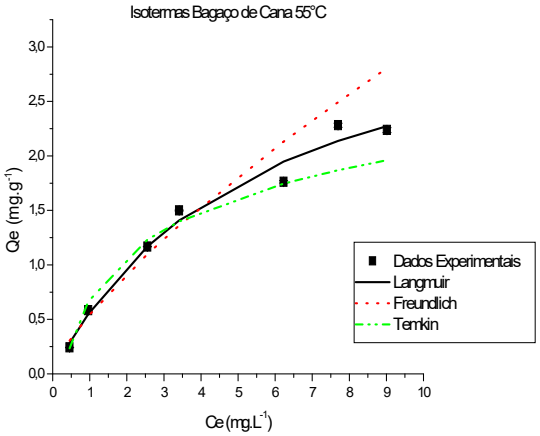
(b)



(c)



(d)



FONTE: Próprio autor

Pela figura 17, observa-se que nenhuma das isotermas atingiu um patamar o que dificulta a diferenciação dos modelos de Langmuir e Freundlich, bem como a determinação da capacidade máxima de adsorção com confiança. A ausência do patamar pode ser justificada pela metodologia utilizada na quantificação da éter-amina, em que a concentração limite para a extração, sem que se forme emulsão, é de 100 $mg.L^{-1}$, portanto não foi possível realizar experimentos acima desta concentração. Já na figura 18, apesar das isotermas terem tido um melhor ajuste, pontos experimentais em concentrações superiores a 100$mg.L^{-1}$ seriam necessários.

Os parâmetros calculados a partir dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, são apresentados na tabela 11.

Tabela 11: Parâmetros obtidos a partir dos modelos de isoterma

Langmuir

Temperatura (K)	Serragem Angelim					Bagaço e Cana				
	Q_m*	b**	R^2	R_L	DMR (%)	Q_m*	b**	R^2	R_L	DMR (%)
298,15	4,19	0,199	0,988	0,173	4,62	2,74	0,450	0,749	0,082	36,4
308,15	4,01	0,164	0,884	0,179	26,0	2,47	0,949	0,976	0,042	11,3
318,15	39,5	0,009	0,132	0,765	11,9	4,36	0,127	0,961	0,187	5,8
328,15	15,7	0,017	0,254	0,577	7,04	3,63	0,186	0,961	0,152	6,8

*Q_m ($mg.g^{-1}$) **b ($L.mg^{-1}$)

Freundlich

Temperatura (K)	Serragem Angelim					Bagaço e Cana				
	K	1/n	N	R^2	DMR (%)	K	1/n	N	R^2	DMR (%)
298,15	0,641	0,745	1,34	0,990	9,75	0,850	0,804	1,22	0,884	108,1
308,15	0,546	0,711	1,41	0,994	17,3	1,02	0,554	1,81	0,951	16,7
318,15	0,334	1,053	0,950	0,986	10,9	0,506	0,751	1,33	0,988	8,0
328,15	0,227	1,159	0,862	0,973	6,28	0,547	0,743	1,35	0,974	15,1

Temkin

Temperatura (K)	Serragem Angelim				Bagaço e Cana			
	B_t	A_t	R^2	DMR (%)	B_t	A_t	R^2	DMR (%)
298,15	0,657	4,02	0,993	6,52	0,774	3,19	0,960	37,0
308,15	0,584	3,91	0,971	31,4	0,643	6,18	0,977	9,3
318,15	0,762	1,61	0,975	17,1	0,672	2,15	0,990	7,3
328,15	1,32	0,622	0,995	2,09	0,578	3,29	0,993	8,7

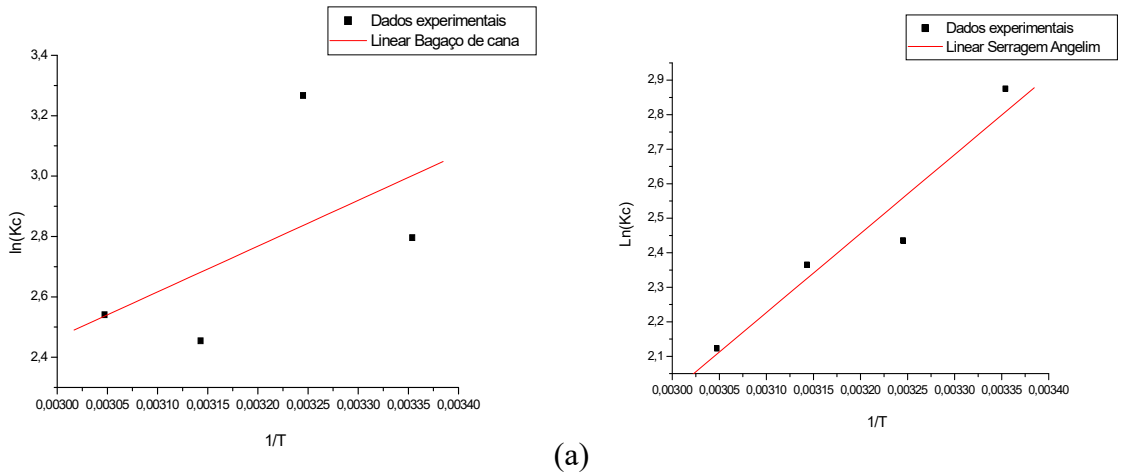
FONTE: Próprio autor

Os parâmetros das isotermas são importantes pois fornecem informações sobre o mecanismo de adsorção, e como ocorre a interação adsorvente/adsorvato. Os valores de R_L obtidos pelos modelos de Langmuir, tanto para a serragem quanto para o bagaço de cana, apresentados na tabela 11, mostra que a adsorção é favorável, em todas as temperaturas, visto que os valores se encontram entre 0 e 1.

Pela Tabela 11, percebe-se que nenhum dos modelos se ajustou de forma satisfatória aos dados experimentais, visto os baixos valores de R^2 e/ou altos desvios, o que confirma a dificuldade de diferenciação entre os modelos pela ausência dos patamares. Para a serragem, apenas o sistema à 25°C se ajustou ao modelo de Langmuir, que prediz que adsorção ocorre em monocamada. Já para o bagaço de cana, há uma pequena e pobre correlação dos dados experimentais com o modelo de Temkin, que prediz que o calor de adsorção das moléculas que recobrem o adsorvente, diminui linearmente em função do recobrimento, devido as interações adsorvato-adsorvato. Distribuição uniforme da energia de ligação. (DOTTO, 2011). As características estruturais de superfície dos materiais, bem como a dificuldade de reprodução das mesmas, podem ser fatores significativos no fato deles não terem modelado e se ajustado de forma satisfatória aos dados.

Para determinação dos parâmetros termodinâmicos utilizou-se Kc calculado pela equação 19, descrita no item 3.5.4. Para o cálculo de ΔH° e ΔS°, utilizou-se o gráfico de Van't Hoff, apresentado na figura 19.

Figura 19: Gráfico de Van't Hoff para a adsorção de (a) Bagaço de cana e (b) Serragem Angelim



(a) (b)

FONTE: Próprio autor

Pela figura 19 observa-se que os dados não se ajustaram de forma satisfatória para o bagaço de cana de açúcar, portanto não foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos para este material. Pressupõe-se que a falta de controle da umidade nos materiais adsorventes possa ter influenciado nos resultados das isotermas de adsorção bem como o limite de detecção do equipamento, que para as amostras, cujas concentrações iniciais estavam abaixo de 40 $mg.L^{-1}$, apresentaram absorbâncias, após os testes de adsorção, muito baixas já na primeira extração (≈ 0,05), esses fatores podem ter influenciado a constante de equilíbrio do sistema não favorecendo assim o ajuste dos dados para o bagaço.

Já para a Serragem Angelim, os coeficientes angular e linear do gráfico de Van't Hoff (figura 19, b) permitiu determinar a variação de entalpia e a entropia, que estão apresentados na tabela 12.

Tabela 12: Parâmetros termodinâmicos para o bagaço de cana e serragem Angelim

Parâmetros Termodinâmicos									
Serragem Angelim					Bagaço de cana				
Temperatura (K)					Temperatura (K)				
Parâmetros	298	308	318	328	Parâmetros	298	308	318	328
pH inicial	10,2	10,4	10,5	10,4	pH inicial	10,5	10,4	10,3	10,3
pH final	5,78	5,86	5,99	6,09	pH final	4,59	4,59	4,52	4,18
ΔG° ($kJ.mol^{-1}$)	-7,13	-6,24	-6,26	-5,79	ΔG° ($kJ.mol^{-1}$)	-	-	-	-
ΔH° ($kJ.mol^{-1}$)	-19,02				ΔH° ($kJ.mol^{-1}$)	-			
ΔS° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	-40,46				ΔS° ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)	-			
R^2	0,963				R^2	-			

FONTE: Próprio autor

Os parâmetros termodinâmicos calculados indicam que o processo de adsorção é espontâneo e favorável. Para a serragem Angelim além de espontâneo ele é exotérmico e entropicamente organizado, visto que o ΔG°, o ΔH° e o ΔS° são negativos. A variação de entalpia classifica a adsorção como fisissorção ou quimissorção, já que de acordo com DOTTO (2011) e TONUCCI (2014), valores de entalpia de adsorção entre -40 a -800 $kJ.mol^{-1}$

são característicos de adsorção química. Para este estudo, tanto o processo adsortivo da serragem, quanto do bagaço se classificam como adsorção física, em que as forças atuantes são mais fracas, semelhantes às forças de coesão, de Van der Walls, permitindo a reversibilidade do processo. Na fisissorção, as energias liberadas são baixas, menores que 40 $kJ.mol^{-1}$, e o equilíbrio é atingido rapidamente. Como neste caso. Além disso, o fato do $\Delta H°$ ser negativo, indica que o processo é exotérmico e, portanto, a adsorção é favorecida em baixas temperaturas, como se pode confirmar pelo aumento do $\Delta G°$ a medida que se aumenta a temperatura, para a serragem. O que pode justificar o fato do modelo de Langmuir ter se ajustado apenas na temperatura de 25°C. Para o bagaço de cana os ajustes não foram satisfatórios apesar das suas características indicarem que o processo é semelhante.

Sugere-se que o mecanismo envolvido neste processo é o de troca iônica, em que o adsorvato troca íons com o material adsorvente. O fenômeno é evidenciado não somente pela baixa energia liberada nas adsorções, mas também pela diminuição do pH o que indica a doação de íons H^+ para a solução.

5.3 Ensaios de dessorção

Estudou-se a possibilidade de recuperar a éter-amina pelo processo dessortivo. Para tanto foram feitas a adsorção da solução de éter-amina à 50 $mg.L^{-1}$, em serragem Angelim e bagaço de cana de açúcar, a adsorção foi realizada em temperatura constante de 25°C e pH próximo a 9,6, com um tempo de contato de 30 minutos. Após a agitação as amostras foram filtradas em filtro de PEBD e o retido foi lavado com água destilada e seco em estufa por 12 horas. Em seguida realizou-se a dessorção, utilizando o material previamente seco contendo a éter-amina e uma solução ácida. Os ensaios de dessorção, foram realizados em temperatura controlada a 25°C e o tempo de agitação adotado foi de 2 horas.

Essas análises tiveram como objetivo determinar o melhor eluente para recuperar a éter amina adsorvida, estudou a capacidade dessortiva de alguns ácidos orgânicos, já que o HCl e outros ácidos inorgânicos, como o HNO_3 e H_2SO_4 não se separavam completamente da fase orgânica no momento da quantificação o que dificultava ou até mesmo inviabilizava a leitura das absorbâncias pelo espectrofotômetro já que se formavam bolhas de água na cubeta e algumas amostras apresentavam aspecto leitoso. A fim de corrigir este problema resolveu-se utilizar um ácido orgânico, um ácido mais fraco, já que se pressupõe que os ácidos

inorgânicos testados interagiam com as duas fases na extração liquido-liquido, interferindo na completa separação das fases.

A tabela 13 apresenta os resultados dos testes de dessorção da éter-amina em diversos ácidos orgânicos.

Tabela 13: Eluentes e porcentagem de recuperação no processo de dessorção

SERRAGEM ANGELIM						
ELUENTE	C_i	$C_{e\text{-}ads}$	% Remoção	$C_{e\text{-}des}$	**% Recuperação**	$q_{e\text{-}ads}$
Ácido acético 2mol/L^{-1}	50,54	6,20	87,73	29,64	**67,45**	1,48
Ácido acético 4mol.L^{-1}	50,54	6,26	87,61	36,22	**81,55**	1,47
Ácido cítrico 2mol.L^{-1}	50,54	5,54	89,04	34,15	**66,25**	1,50
Ácido ascórbico 1mol.L^{-1}	50,54	6,92	86,34	23,06	**52,90**	1,45
BAGAÇO DE CANA						
ELUENTE	C_i	$C_{e\text{-}ads}$	% Remoção	$C_{e\text{-}des}$	**% Recuperação**	q_e
Ácido acético 2mol/L^{-1}	49,46	10,91	77,95	22,74	**57,55**	1,28
Ácido acético 4mol.L^{-1}	49,46	10,04	79,70	30,49	**82,63**	1,31
Ácido cítrico 2mol.L^{-1}	49,46	12,38	74,97	26,03	**65,75**	1,24
Ácido ascórbico 1mol.L^{-1}	49,46	9,92	79,95	20,47	**52,31**	1,32

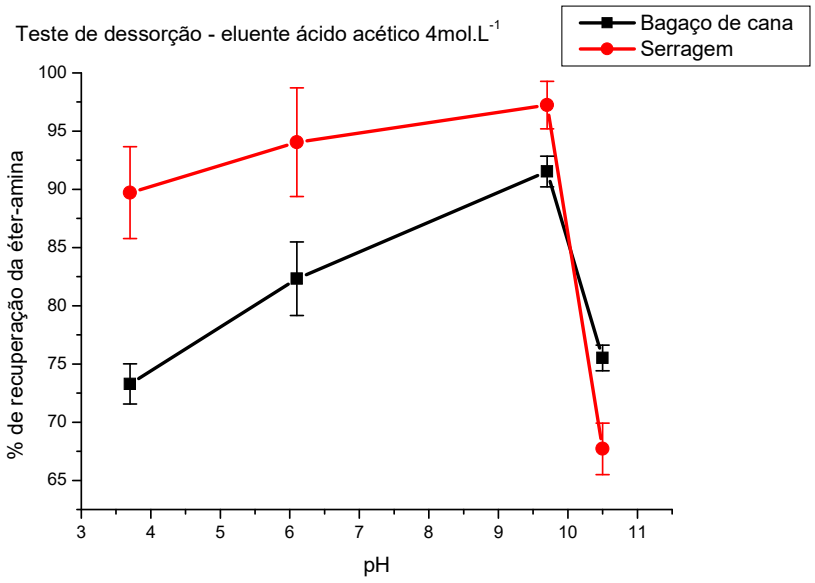
C_i = concentração inicial, $C_{e\text{-}ads}$ = Concentração de equilíbrio após a adsorção, $C_{e=des}$ = Concentração de equilíbrio após a dessorção, q_e = capacidade adsortiva. FONTE: Próprio autor

Pela tabela 13, pode-se perceber que o ácido com maior capacidade de recuperação de éter-amina é o ácido acético, capaz de recuperar em torno de 80% da éter-amina para os dois materiais estudados. A vantagem do ácido acético em relação aos outros, além da melhor capacidade de recuperação, é o fato de ele já ser utilizado no processo de flotação de minério de ferro a fim de garantir maior solubilidade à éter-amina. Portanto, sua utilização no processo dessortivo para recuperar a éter amina, não necessitaria de etapas de separação da éter-amina do eluente e apenas uma correção de pH durante a flotação.

A possibilidade de recuperar a éter-amina, utilizando ácidos como eluentes/agentes de dessorção, corrobora com o fato de ser provável que o mecanismo envolvido durante a adsorção seja de troca iônica, já que o íon hidrônio é capaz de substituir os íons aminos nos sítios de adsorção.

A porcentagem de dessorção varia de acordo com o pH em que foi feita a adsorção, como se pode observar pela figura 20.

Figura 20: Porcentagem de recuperação quando se varia o pH da adsorção



FONTE: Próprio autor

Como apresentado na figura 20, as amostras adsorvidas em pH abaixo de 6 ou acima de 10 possuem menor porcentagem de recuperação da éter-amina. Como dito anteriormente no item 5.3.2, em pH próximo a 10 a éter amina se encontra em equilíbrio com sua forma iônica e molecular, o que favorece a adsorção já que o pH_{pcz} para a serragem e o bagaço são, respectivamente, 4,7±0,3 e 3,3±0,3, possuindo cargas negativas. Portanto, em pH próximos a 10 fica mais difícil recuperar o coletor devido a maior força nas interações eletrostáticas, entre os materiais adsorventes e a éter-amina. A mudança de pH indica uma diferença no mecanismo de adsorção, em pH acima de 10 sugere-se que pode estar ocorrendo o fenômeno da quimiossorção, que provem de ligações mais fortes.

Pela tabela 14 é possível ver que não variação significativa no tempo de dessorção dentro dos limites de erro para a serragem Angelim, já para o bagaço houve uma diferença

entre o tempo de 30 minutos e o de 120 minutos, ainda que não seja muito grande. Adotou-se o tempo de 2h para as análises de dessorção, garantindo assim o equilíbrio.

Tabela 14: Cinética de dessorção

Material	**Tempo (minutos)**			
	30	**60**	**90**	**120**
Serragem Angelim	63,8±0,35	62,5±0,50	64,4±2,7	62,2±2,6
Bagaço de Cana	59,9±1,5	61,1±2,7	64,0±0,14	67,6±1,6

FONTE: Próprio autor

Como descrito na figura 20, em pH abaixo de 6 ou acima de 10 a recuperação da éter-amina, no processo dessortivo, se torna menor devido a maior interação adsorvente-adsorvato. Para este estudo não houve controle no PH de adsorção, o que pode explicar a baixa porcentagem de recuperação da éter-amina, já que provavelmente o pH da solução do adsorvato no processo adsortivo estaria maior que 10.

Foram realizados estudos para verificar a possibilidade de reutilização dos materiais adsorventes. As concentrações iniciais do adsorvato da primeira e da segunda adsorção foram diferentes, o pH ficou próximo a 9,5, o tempo de contato foi de 30 minutos e a temperatura foi controlada em 25°C. Em seguida procedeu-se com a dessorção, utilizando ácido acético 4 $mol.L^{-1}$, como descrito no item 4.2.4.

Para o cálculo das porcentagens de recuperação foi utilizado a equação 27, demostrada a seguir:

$$REC\ (\%) = \frac{C_{eq-d}}{C_{i-ad}\ x\ C_{eq-ad}}\ x\ 100 \qquad \text{(Equação 27)}$$

Em que C_{eq-d} é a concentração de equilíbrio após a dessorção, C_{i-ad} é a concentração inicial do adsorvato antes da adsorção e C_{eq-ad} é a concentração de equilíbrio após a adsorção, todas em $mg.L^{-1}$.

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 15. Os testes foram feitos em apenas 2 ciclos.

Tabela 15: Testes de regeneração dos materiais adsorventes

Material	Remoção na primeira adsorção (%)	Recuperação da éter-amina após a dessorção (%)	Remoção na segunda adsorção (%)	Recuperação após a segunda dessorção (%)
Serragem	91,2±0,79	92,4±2,9	87,1±1,1	33,3±0,7
Bagaço	78,5±0,39	91,9±1,3	91,5±1,1	29,5±1,7

FONTE: Próprio autor

Devido à alta porcentagem de recuperação da éter-amina no processo dessortivo, foi possível realizar um processo de re-adsorção. Pelos resultados obtidos percebe-se a possibilidade de recuperação do material adsorvente, para uma segunda adsorção, porém a recuperação do material torna-se comprometida

Visto que não houve 100% de recuperação da éter-amina, após o processo de dessorção, era de se esperar que a porcentagem de remoção na re-adsorção fosse menor se comparado a remoção inicial, já que parte dos sítios ativos permaneceram ocupados, tal fato só foi observado na Serragem Angelim. Porém, comparando os valores da segunda dessorção com o comportamento do bagaço de cana, conclui-se que houve alguma alteração na superfície do adsorvente na primeira dessorção, levando a uma maior interação entre o adsorvato e o adsorvente, na re-adsorção.

5.5 Ensaios com efluente real

Como teste preliminar, afim de se observar o processo adsortivo/dessortivo no efluente real de uma mineradora. Utilizou-se o rejeito da coluna de finos da empresa Samarco, rejeito que se encontrava no laboratório de tratamento de resíduos há 5 anos. Para tanto, foi necessário adicionar uma alíquota de éter-amina a fim de ajustar a concentração. Além do rejeito da Samarco, foi utilizado resíduo da água de alimentação do espessador de rejeitos de uma outra grande mineradora. Os resultados obtidos se encontram na tabela 16.

Tabela 16: Resultados para as análises de adsorção/dessorção do efluente real

Adsorvente/adsorvato	**pH inicial**	**Concentração Inicial(mg.L^{-1})**	**Remoção na adsorção (%)**	**pH final**	**Recuperada na dessorção (%)**
Bagaço/ coluna I Samarco	9,95	49,22	96,31	5,07	39,96
Serragem/ coluna I Samarco	9,95	49,22	96,80	6,38	61,7
Bagaço/ Espessador de rejeito de outra grande mineradora	10,35	791,9	89,77	7,66	42,16
Serragem/ Espessador de rejeito de outra grande mineradora	10,35	791,9	87,23	7,70	46,79

FONTE: Próprio autor

Pela tabela 16 é possível observar, que mesmo a matriz dos rejeitos sendo complexa, rica em sílica, ferro, amido e outros minerais a porcentagem de remoção na adsorção é bem significativa, removendo cerca de 96% para a éter monoamina da Samarco e 88% para a éter amina utilizada pela outra empresa. As aminas são diferentes, o número de carbonos na cadeia bem como o número de grupo amino (diamina, com 2 e monoamina com 1), podem influenciar no processo de adsorção/dessorção devido a intensidade das interações eletrostáticas e ao tamanho da molécula.

Visto a alta capacidade de remoção dos materiais em adsorver a éter-amina de efluente real, a dessorção se apresenta com baixos valores, o que indica uma forte interação eletrostática, entre o resíduo, a éter-amina e os materiais. Ainda assim, é possível recuperar parte do material. Observa-se que a interação entre o bagaço e o resíduo é maior que a serragem, já que os valores de dessorção para este material são menores, nas duas análises. Novamente é possível sugerir a ocorrência de troca iônica no processo, já que o pH inicial da solução se altera no decorrer do processo. São necessários estudos de flotação com o reagente reciclado a fim de analisar a possibilidade de reuso deste material após os processos adsortivo/dessortivo.

6- CONCLUSÃO

Pelos resultados obtidos no presente trabalho é possível concluir que:

Para o método físico-químico de floculação testado, observou-se que não é capaz separar a éter-amina do rejeito de mineração. Já que até95% da éter-amina, presente com a sílica, é floculada, quando se utiliza o TANFLOC como floculante, o que mostra que não é possível flocular a sílica sem que tenha éter-amina presente, o que inviabiliza o processo.

A serragem Angelim e o bagaço de cana se mostraram eficientes na remoção da éter-amina, utilizada na flotação do minério de ferro. Removendo em média 95 e 90%, respectivamente.

O tempo necessário para que ocorra o equilíbrio de adsorção varia de 15 a 30 minutos para a serragem Angelim, dependendo da concentração da solução de éter-amina. Já para o bagaço de cana de açúcar a adsorção ocorre bem rapidamente, já no primeiro minuto.

Para os estudos de cinético de adsorção, o modelo de pseudo segunda ordem se ajustou melhor aos dados obtidos experimentalmente.

Já ao aplicar os dados experimentais aos modelos de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin, apenas o sistema serragem/éter amina em 25°C segue o modelo de Langmuir (adsorção em monocamada). Os demais modelos não foram convenientemente modelados pelas equações citadas. O mesmo ocorre para o bagaço de cana em que nenhum modelo estudado modelou de forma satisfatória aos dados obtidos experimentalmente, porém a adsorção de éter amina em bagaço de cana mostra uma pequena correlação com o modelo de Temkin (diminuição do calor de adsorção). A capacidade máxima adsortiva para a serragem Angelim e para o bagaço de cana à 25°C é, respectivamente, 4,19 e 2,74 $mg.g^{-1}$. Os baixos valores de capacidade adsortiva, e a diferença entre os materiais, se dá pela baixa área superficial especifica.

De acordo com os parâmetros termodinâmicos, tem-se que a adsorção para a serragem é espontânea e exotérmica. Para o bagaço não foi possível concluir o comportamento termodinâmico a partir dos dados obtidos.

Os estudos de dessorção mostraram que é possível recuperar até 80% da éter-amina quando se utiliza ácido acético 4 $mol.L^{-1}$, este valor pode diminuir dependendo das condições do meio, no que se refere a umidade e pH. Os materiais podem ser reutilizados por mais de um ciclo, no processo adsortivo, podendo ser vantajoso economicamente. Estudos

preliminares mostram que mesmo na matriz complexa do efluente real é possível adsorver em torno de 96% de éter-amina, porém as interações com o efluente real são mais fortes já que apenas 40% do coletor foi recuperado na dessorção. Para tanto, pode-se concluir que é possível reciclar a éter-amina, utilizada na flotação de minério de ferro, através da adsorção/dessorção. Se faz necessário que dê prosseguimento ao estudo a fim de aprimorar a viabilidade do processo e então aplica-lo industrialmente.

7- SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Verificar a viabilidade econômica do processo de reciclagem, bem como quantidade necessária de material para aplicação em escala industrial.
- Estudos de flotação em bancada com a éter- amina reciclada
- Estudos de adsorção e dessorção em processo continuo.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBERTINI, S.; CARMO, L. F.; PADRO FILHO, L. G.; *Use of sawdust and pulp from cane as adsorbents of cadmium. Food Science and Technology.* Vol.27 nº.1 Campinas Jan./mar. 2007.

ALMEIDA, L. F. P. Pelletização do bagaço de cana-de-açúcar: Estudo das propriedades do produto e rendimento do processo. 2015. 84p. Dissertação (Programa de pós-graduação em engenharia de produção). Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa – PR. 2015. Dissertação de Mestrado.

AgeFlor. Produto desenvolvido no RS acelera limpeza da água do Rio Doce. 2015. Disponível em: <http://www.ageflor.com.br/noticias/mercado/produto-desenvolvido-no-rs-acelera-limpeza-da-agua-do-rio-doce)>. Acesso em 25 de junho de 2016.

ANTUNES, M. L. P.; GUEDES, C.; JESUS, C. P.; RUSSO, A. C., 2010. Estudo da utilização de serragem de madeira como adsorvente para tratamento de efluentes têxteis. REA _ Revista de Estudos Ambientais. V. 12, n 2, p 6- 14. Jul/dez 2010

ARAUJO, D.M. Reciclagem de resíduos da flotação de minério de ferro: Caracterização e estudos da biodegração das aminas nas barragens de rejeito. 2007. 130 p. Tese (Doutorado em Ciências Químicas). UFMG, Belo Horizonte - MG, 2007.

ARAUJO, D.; YOSHIDA, M. I.; CARVALHO, C. F., STAPELFELDT, F.. Reciclagem de aminas na flotação de minério de ferro. Revista da Escola de Minas. V.61, p.455 - 460, 2008

BATISTELI, G. M. B.. Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro. 2007. 118 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2007.

BRANDÃO, P. C.; SOUZA, T. C.; FERREIRA, C. A.; HORI, C. E.; ROMANIELO, L. L. *Removal of petroleum hydrocarbons from aqueous solution using sugar cane bagasse as adsorbent. Journal of Hazardous Materiais.* V. 175, p. 1106–1112, 2010.

CARDOSO, N. F.. Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão *in natura* e carbonizada como adsorvente. 2010. 54 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre-RS, 2010.

CAVALLIERI, H. C. F.. Estudo da biodegradação de éter-aminas utilizadas na flotação do minério de ferro. 2011. 211p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2011.

CHAVES, L. C. Estudo de resíduos sólidos gerados na flotação de minério de ferro: Quantificação e decomposição de aminas no meio ambiente. 2001.90 p. Dissertação (Mestrando em Evolução Crustal e Recursos Naturais). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto –MG, 2001.

CRINI, G. *Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review.* v. 97, n. 9, p. 1061–1085,2006.

COUTO, G. M.. Utilização da serragem de *Eucalyptus sp.* Na preparação de carvões ativados. 2009. 106 p. Dissertação (Programa de Pós-graduação em Ciências Tecnologia da Madeira) Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2009.

CRUZ, M. A. R. F. Utilização da casca de banana como biossorvente. 2009. 67 p. Dissertação (Pós-Graduação em Química dos Recursos Naturais). Universidade Estadual de Londrina, Londrina – PR, 2009.

CONAB – Companhia Nacional de Abastecimento. 3º Levantamento - Safra 2015/16. Dezembro, 2015.

DA LUZ, A. B., SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de Minérios. 4a Edição. Revisada e Ampliada. CETEM-MCT – Centro de Tecnologia Mineral- Ministério da Ciência e Tecnologia. Rio de Janeiro 2004. Cap.8; pg. 337.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário anual 2015.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica. Química Nova, V. 34, nº. 7, 1193-1199, 2011.

FERREIRA, B. C. S.; TEODORO, F.F.; MAGESTE, A. B.; FREITAS, R. P.; GIL, L. F.; GURGEL, L. V. A..*Application of a new carboxylate-functionalized sugarcane bagasse for adsorptive removal of Crystal violet from aqueous solution: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Industrial crops and products. In press: Available online 4 November 2014.*

GIRALDO-GUTIÉRREZ, L.; MORENO-PIRAJÁN, J. C.. *Pb(II) and Cr(VI) adsorption from aqueous solution on activated carbons obtained from sugar cane husk and sawdust. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.* V. 81. P. 278-284. 2008.

GOMES, B. L..Adsorção dos corantes têxteis vermelho BSB, vermelho trifix e azul marinho CLR com resíduo da fabricação de alumina. 2010. 116 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2010.

GUPTA,.*Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review*. V. 90, n. 8, p. 2313–2342, 2009.

GUSMÃO, K. A. G., GURGEL, L. V. A., MELO, T. M. S., CARVALHO, C. F., GIL, L. F..*Adsorption studies of ether diamine on to modified sugar cane bagasses in aqueous solution. J. Enviro. Manage*. V. 133, p 332-342, 2014.

GUSMÃO. K. A. G., Estudo de adsorção em solução aquosa de dois corantes catiônicos e de uma éter-amina usando bagaço de cana modificado quimicamente. 2011. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto- MG, 2011.

KLOCK, U.; MUÑIZ, G. I. B.; HERNANDEZ, A.; ANDRADE, A. S.; Química da madeira. 3ª Edição, Curitiba – PR, 2005.

LIU, Y. *Is the free energy change of adsorption correctly calculated? Journal Chemical Engenering.* V. 54. P. 1981-1985. 2009.

MAGRIOTIS, Z.M., LEAL, P.V.B., SALES, P.F., PAPINI, R.M., VIANA, P.R.M..*Adsorption of ether amine on kaolinite: a cheap alternative for the treatment of mining effluents. J. Hazard. Mater.*V. 184, p. 465 – 471, 2010.

MCCABE, W. L.; SMITH, J. C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering. 4a edition. Chemical engineering Series. McGraw-Hill´s Science,* 1987, p.798-810.

MOUBARIK, A.; GRIMI, N..*Valorization of olive stone and sugar cane bagasse by-products as biosorbents for the removal of cadmium from aqueous solution. Food Research International.* V. 73. P. 169-175. 2015.

MONTEIRO, M. S. Mesocarpo de coco verde *(Cocos nucífera)* e pó de serragem de tatajuba *(Bagassa Guianens is Aubl)* como adsorventes em meio aquoso. 2010. 83 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal do Maranhão. São Luiz – MA, 2010.

OLIVEIRA, C. C. N. de.. Estudos de equilíbrio e modelagem cinética da adsorção de corante têxtil "remazol black b" sobre bagaço de cana in natura e carvão ativado. 2003. 100 p. . Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Pernambuco. Recife – PE, 2003.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A.. *Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. Bioresource Technology*. V. 96. P. 791 – 795. 2005.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R.. Introdução à Espectroscopia. 5ª edição Norte americana – 2ª edição brasileira. Cengage Learning, 2015. Capitulo 2 e p. 561 e 562.

PIRETE, M. M.; LEMOS, D. A.; ROMANIELO, L. L; CARDOSO, V. L.; RESENDE, M. M..*Study of chromium adsorption in angelim vermelho sawdust (AVS). Chemical Engineering Transactions*. v. 24. 2011.

RODRIGUES, R. F.; TREVENZOLI, R. L.; SANTOS, L. R. G.; LEÃO, V. A.; BOTARO, V. R..Adsorção de metais pesados em serragem de madeira tratada com ácido cítrico. Eng. sanit. ambient. V.11. p.21-26. 2006.

ROSELET, F.; BURKERT, J.; ABREU, P. C.. Floculação de *Nanno chloropsis oculata* usando um polímero à base de tanino: otimização escala de bancada e reprodutibilidade escala piloto. Biomassa e Bioenergia. V. 87 , p. 55-60, 2016.

SILVA, F., M., F.. Quantificação de éter-aminas em rejeitos da flotação de minério de ferro em função da granulumetria. 2009. 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto - MG, 2009.

SILVA, F. S..Obtenção de fibra de carbono a partir da lignina do bagaço de cana-de-açúcar. 2014. 131 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2014.

SILVA, L. A.. Avaliação do uso de serragem de madeira tratada com ácido como bioadsorvente para a remoção de diclofenaco de sódio em meio aquoso. 2015. 109 p.

Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Química). Universidade Federal de Goiás. Catalão – GO, 2015.

SHUKLA, A.; ZHANG, Y-H.; DUBEY, P.; MARGRAVE, J.L.; SHUKLA, S. S.. *The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. Journal of Hazardous Materials*. V. 95. p. 137 – 152. 2002.

TAHIR, H.; SULTAN, M.; AKHTAR, N.; HAMEED, U.; ABID, T.. *Application of natural and modified sugar cane bagasse for the removal of dye from aqueous solution. journal of Saudi Chemical Society. In press, Avaiable online 12 octuber 2012.*

TANAC – Disponível em <http://www.tanac.com.br/pt-br/produtos/aguas>. Acesso em 05 de agosto de 2016.

TEODORO,A. L.. Remoção de amina em carvão ativado e zeólita como alternativa para o tratamento de efluentes na indústria de minério de ferro. 2004. 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Escola de Minas. Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2004.

TONUCCI, M. C. Adsorção de diclofenaco, estradiol e sulfametoxazol em carvões ativados e nanotubos de carbono: Estudos cinéticos e termodinâmicos. 2014. 109 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental) Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto – MG, 2014.

TURRER, H. G. Polímeros depressores na flotação de minério de ferro. 2007. 203 p. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte - MG, 2007.

VALDE'S, H.; SA'NCHEZ-POLO, M.; RIVERA_UTRILLA, J.; ZAROT, C. A.. *Effect of ozone treatment on surface properties of activated carbon*. *Langmuir*, v. 18, p. 2111-2116, 2002.

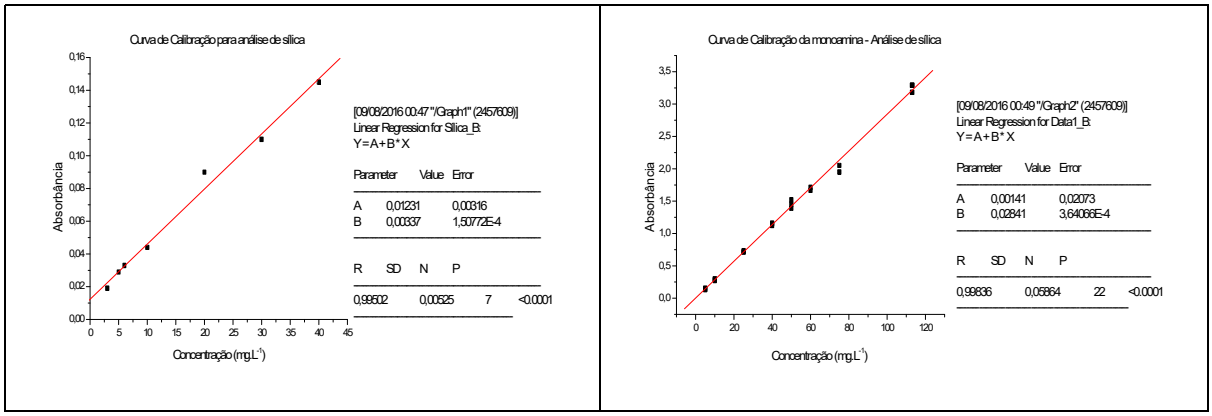
VIMONSESA, V.; LEIC, S.; JIN, B.; CHOWD, C. W. K.; SAINTB, C. *Kinetic study and equilibrium isothermanalys is of Congo Red adsorption by clay materials Chemical Engineering Journal.* v. 148, p. 354–364,2009.

WANG, L; LI, J..*Adsorption of C.I reactive red 228 dye from aqueous solutions by modified cellulose from flaxshive: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics. Industrial Crops and Products.* V. 42. P. 153-158. 2013.

9 – APÊNDICE 1: Curvas de calibração utilizadas para quantificação da éter-amina e sílica

A figura 21 mostra a curva de calibração para análise de sílica.

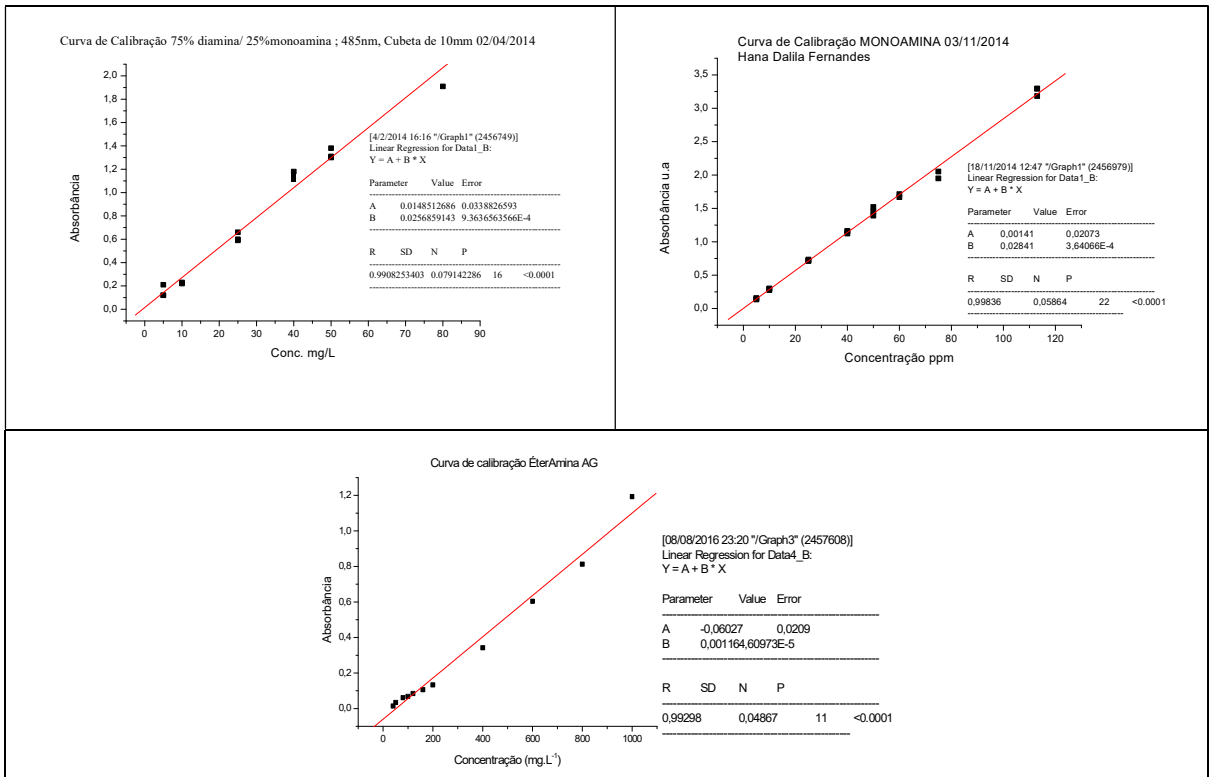
Figura 21: Curva de calibração para análise de sílica



FONTE: Próprio autor

A figura 22 mostra as curvas de calibração utilizadas para a determinação da concentração inicial e final de éter-amina para a realização dos experimentos.

Figura 22: Curvas de calibração. (a) 75% éter-diamina/ 25% éter-monoamina. (b) Éter-monoamina

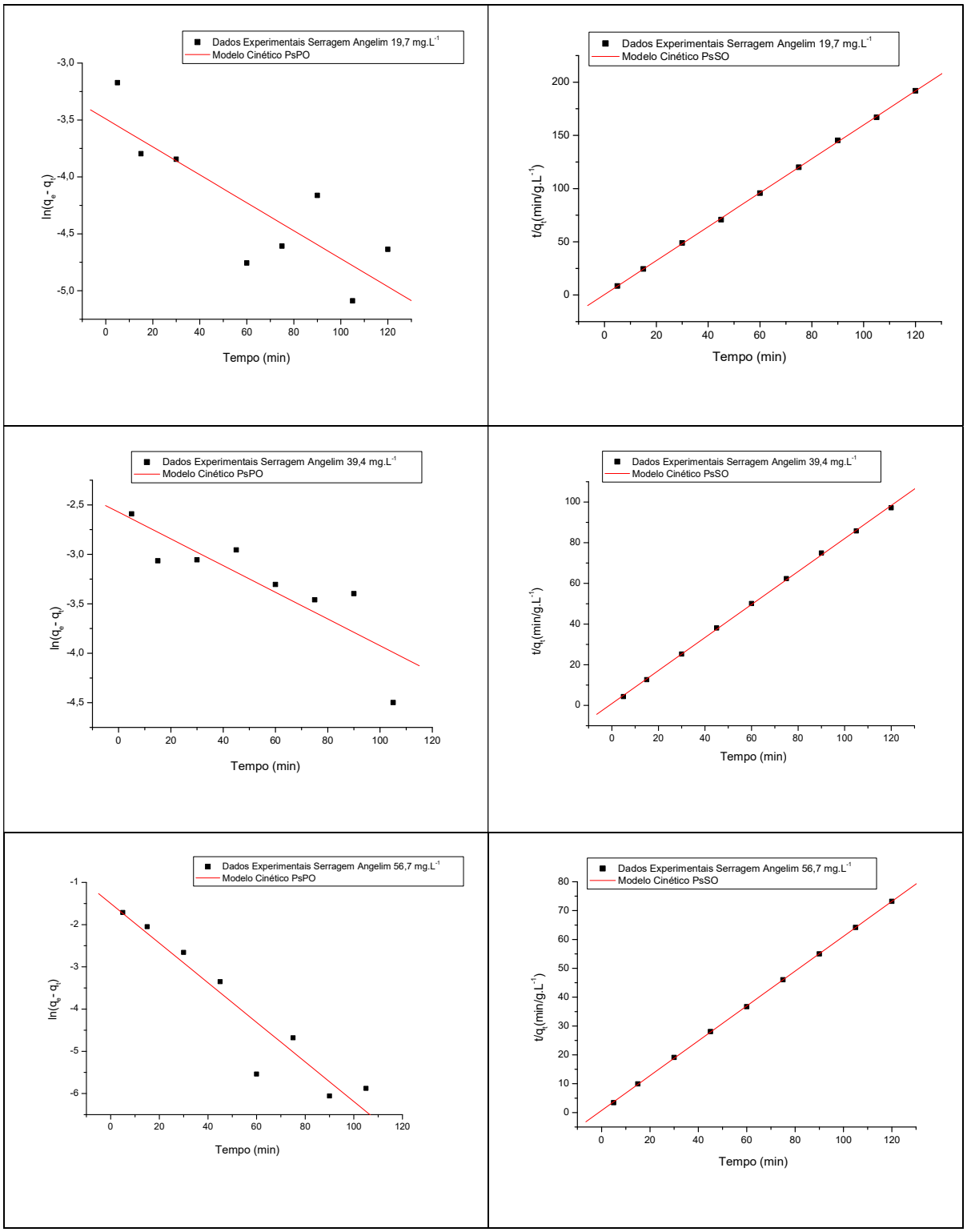


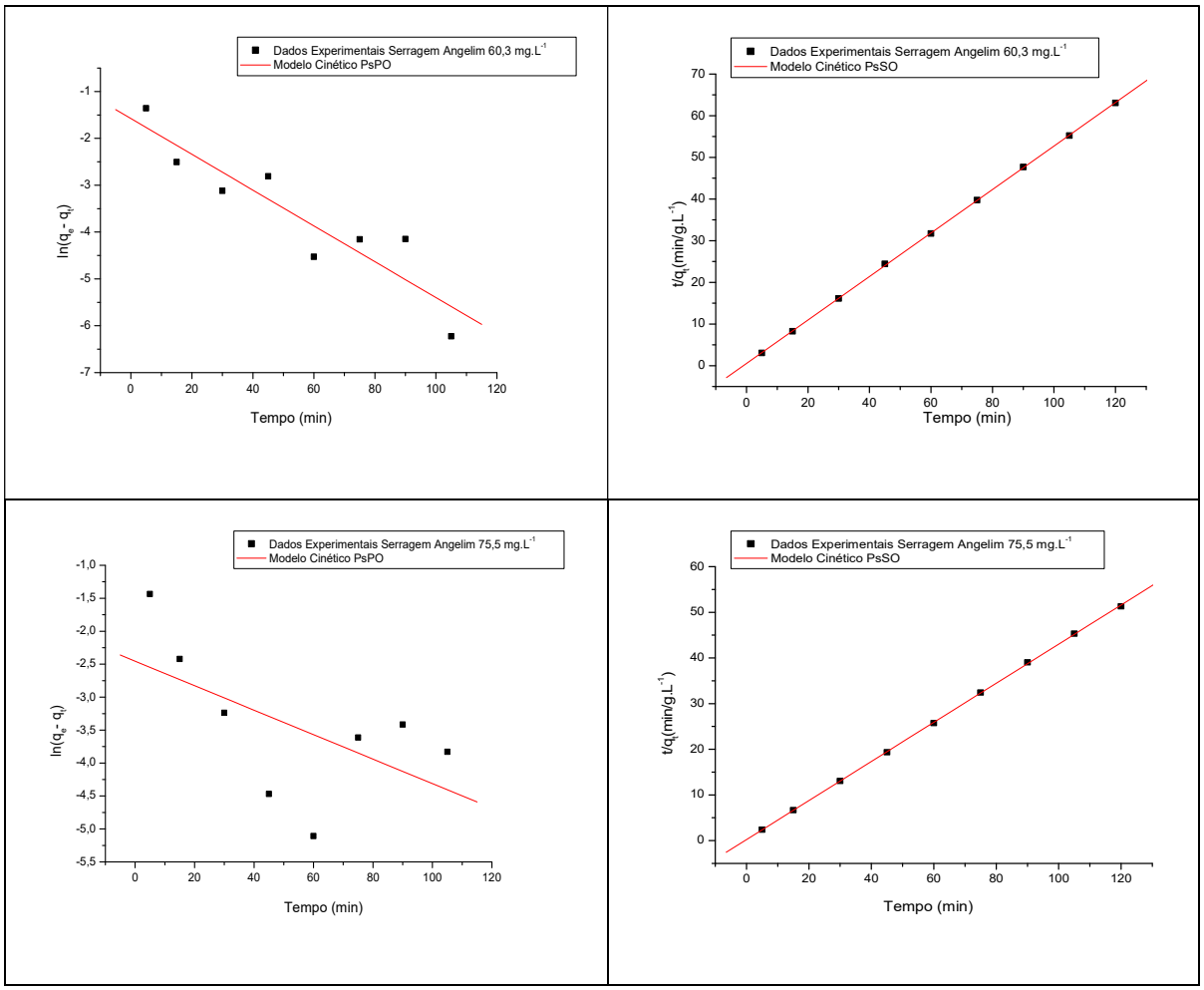
FONTE: Próprio autor

10 – APENDICE 2: Modelos cinéticos linearizados para várias concentrações

A figura 23, apresenta as curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para a serragem Angelim.

Figura 23: Curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para a serragem Angelim.

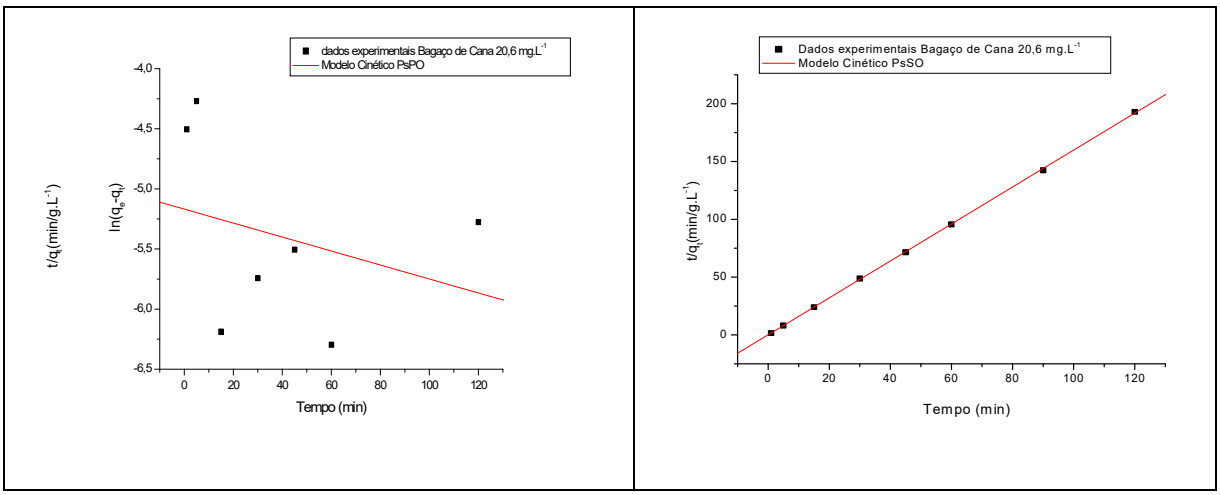


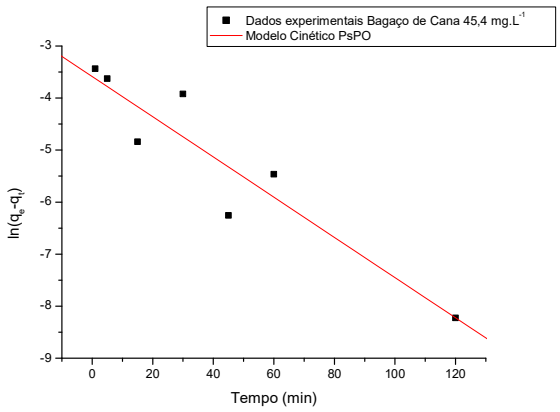


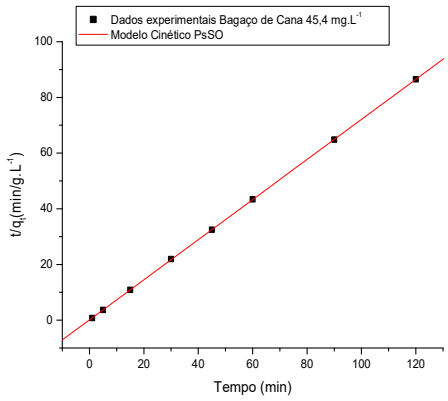
FONTE: Próprio autor

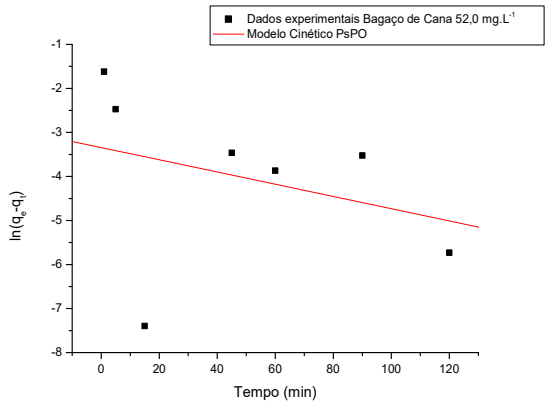
A figura 24 apresenta as curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para o bagaço de cana.

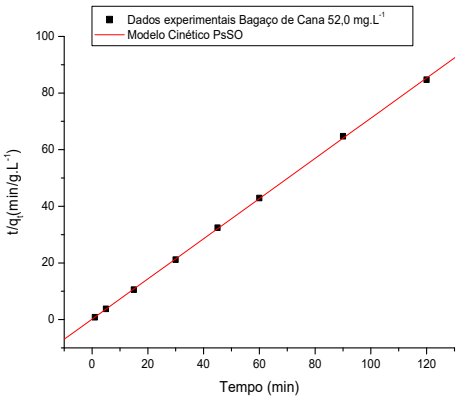
Figura 24: Curvas linearizadas de pseudo primeira ordem e pseudo segunda ordem, para o bagaço de cana.

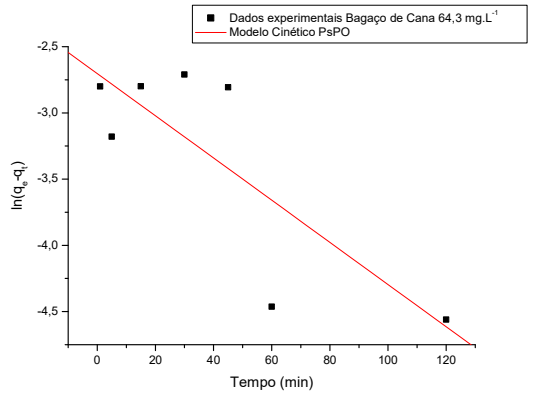


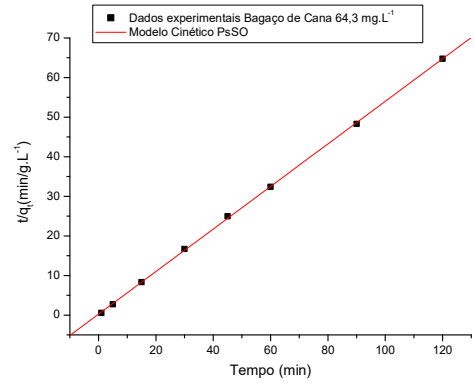

Dados experimentais Bagaço de Cana 45,4 mg.L-1
Modelo Cinético PsPO
ln(qe-qt)
Tempo (min)

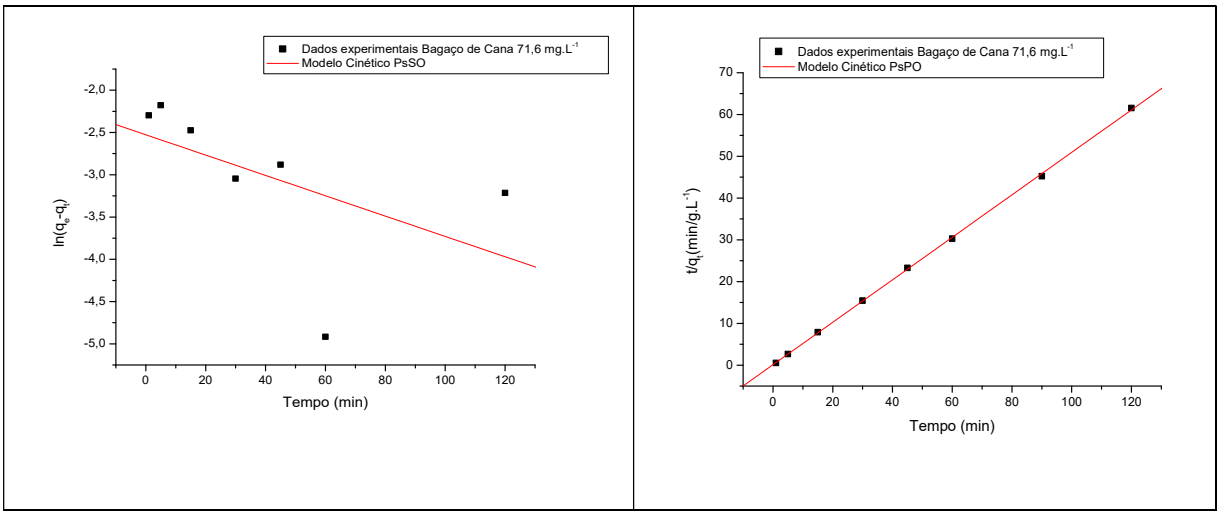

Dados experimentais Bagaço de Cana 45,4 mg.L-1
Modelo Cinético PsSO
t/qt(min/g.L-1)
Tempo (min)


Dados experimentais Bagaço de Cana 52,0 mg.L-1
Modelo Cinético PsPO
ln(qe-qt)
Tempo (min)


Dados experimentais Bagaço de Cana 52,0 mg.L-1
Modelo Cinético PsSO
t/qt(min/g.L-1)
Tempo (min)


Dados experimentais Bagaço de Cana 64,3 mg.L-1
Modelo Cinético PsPO
ln(qe-qt)
Tempo (min)


Dados experimentais Bagaço de Cana 64,3 mg.L-1
Modelo Cinético PsSO
t/qt(min/g.L-1)
Tempo (min)

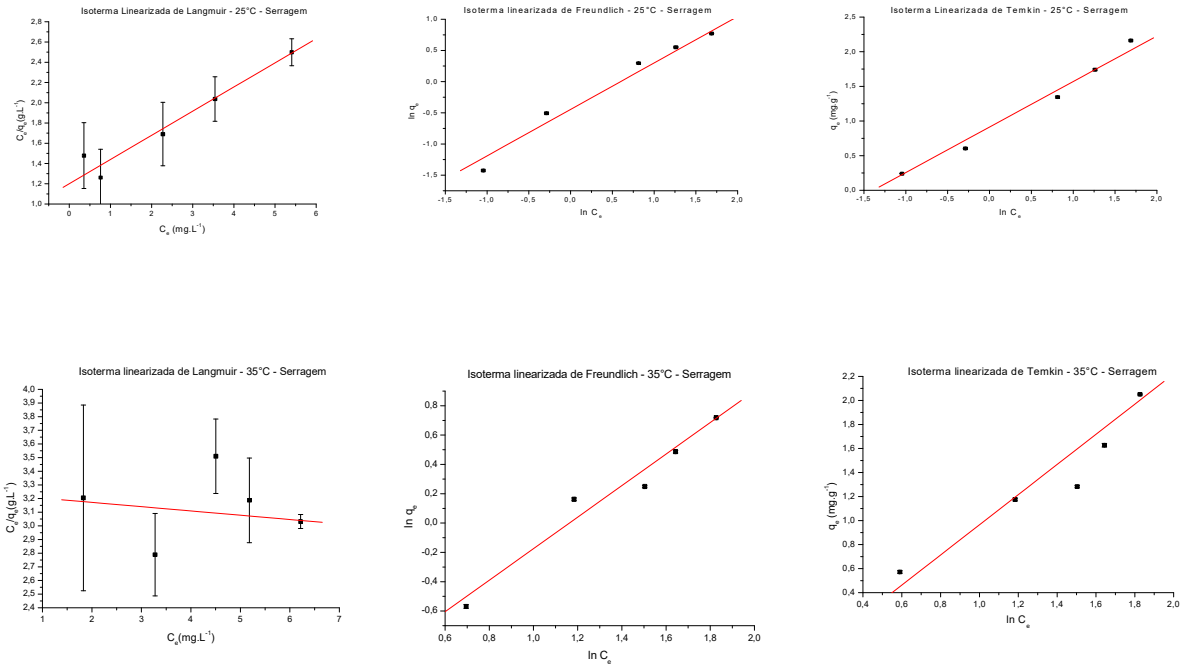


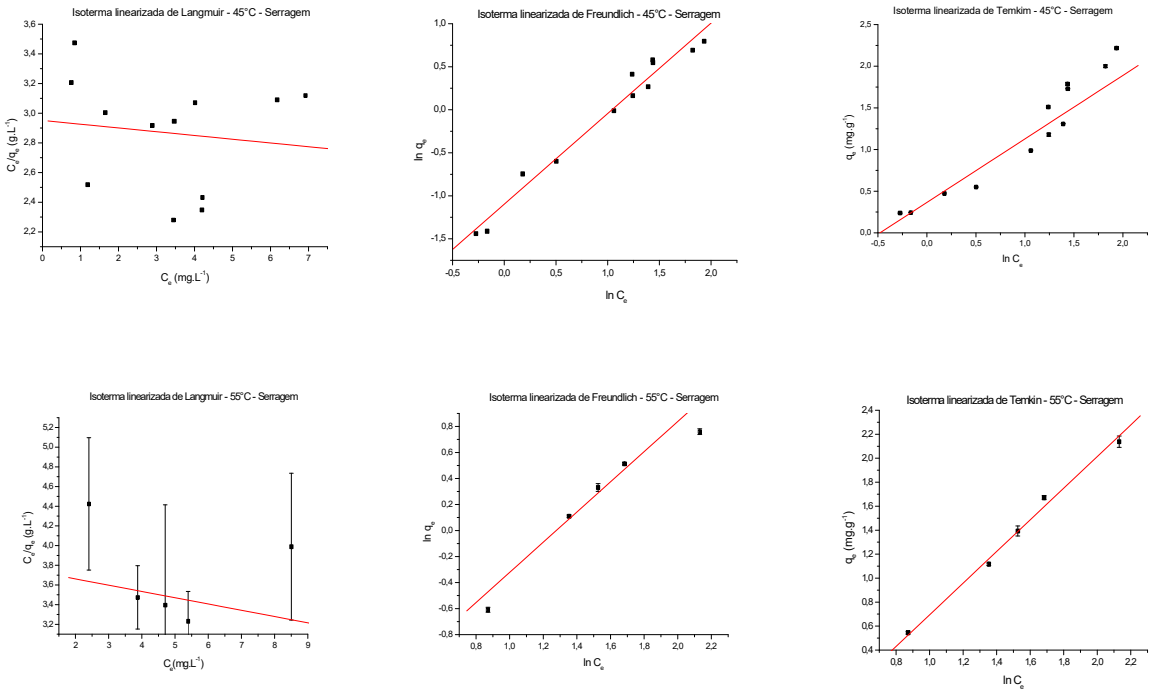
FONTE: Próprio autor

11 – APÊNDICE 3: Modelos linearizados para as isotermas de Langmuir, Freundlich e Temkin

A figura 25 apresenta as Isotermas Linearizadas para a serragem Angelim.

Figura 25: Isotermas não linearizadas para a serragem angelim

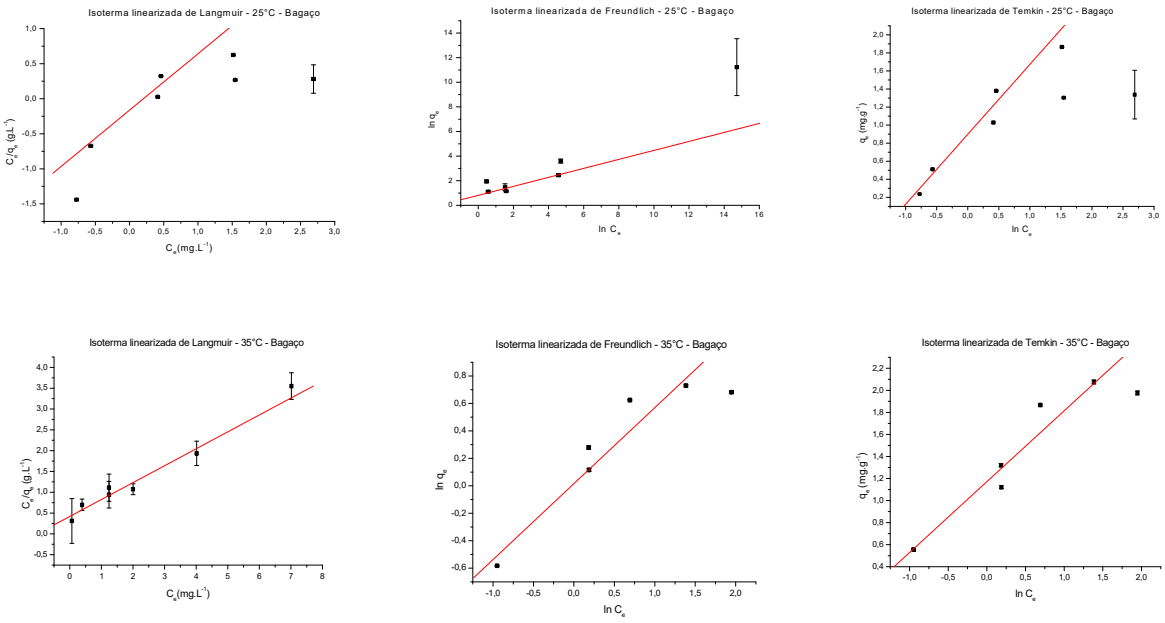


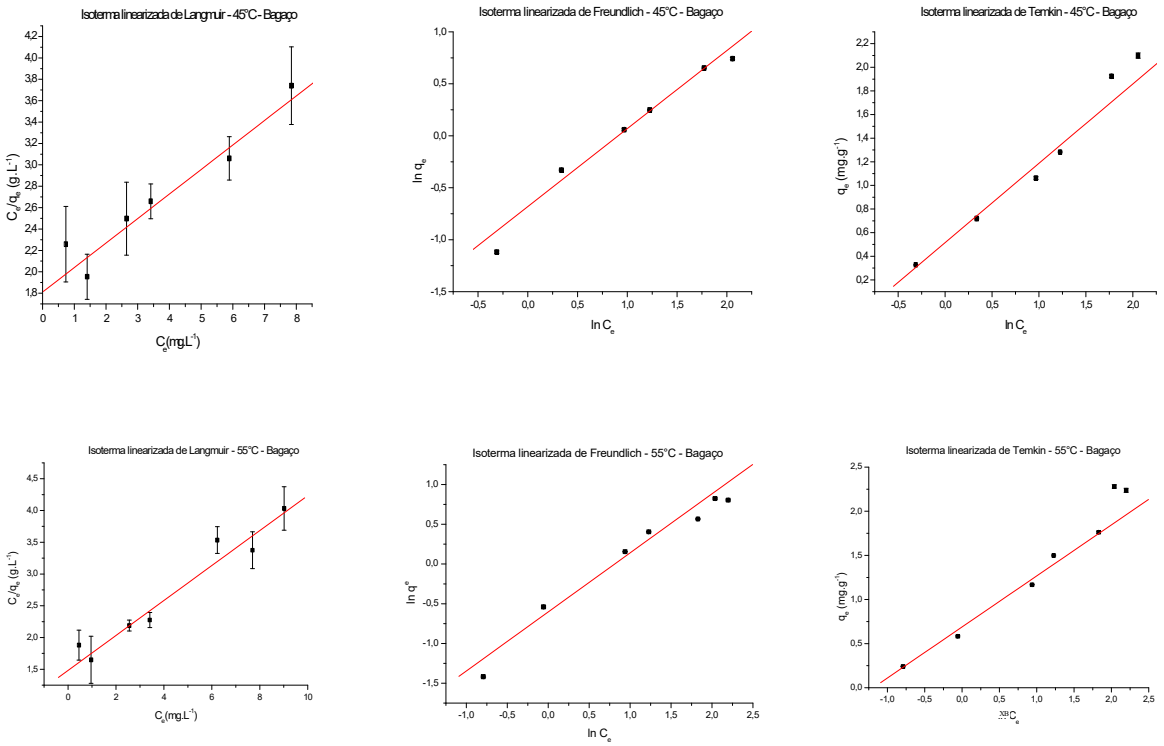


FONTE: Próprio autor

A figura 26 apresenta as Isotermas Linearizadas para o bagaço de cana.

Figura 26: Isotermas não linearizadas para o bagaço de cana





FONTE: Próprio autor